Spaltungsreaktionen metallorganischer Verbindungen mit Schwefel, Selen und Tellur

Herbert Schumann

1962

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546824_0043

Spaltungsreaktionen metallorganischer Verbindungen mit Schwefel, Selen und Tellur

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Herbert Schumann

aus

Coburg

1962

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Berichterstatter: 1. Prof. Dr. Max Schmidt
2. Prof. Dr.-Ing. Dr. rer. nat. h.c. Egon Wiberg

Tag der mündlichen Prüfung: 16. MAI 1962

Satz u. Druck: Steinbauer u. Rau, München 2

Meinen lieben Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Mai 1960 bis Februar 1962 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Max Schmidt durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. Max Schmidt

bin ich zu tiefem Dank verpflichtet. Seine jederzeit gerne gewährte Unterstützung, sein großes Interesse und seine wertvollen Anregungen waren von entscheidender Bedeutung für das Gelingen dieser Arbeit.

Gleichfalls danken darf ich dem Institutsvorstand

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr.h.c. Egon Wiberg

für die großzügige Gewährung von Institutsmitteln.

Inhalt

		Seite
1	Aufgabenstellung	1
2	Beschreibung der Ergebnisse	2
2.1	Theoretische Grundlagen	2
2.1.1	Die Reaktion von Zinntetraphenyl mit Schwefel	2
2.1.2	Abbaureaktionen kettenförmiger Schwefelverbindungen	3
2.1.3	Abbau von Schwefelketten durch Zinntetraphenyl	4
2.1.4	Bildung polymerer Organozinnsulfide	6
2.2	Umsetzung von Tetraorganylverbindungen mit Schwefel	8
2.2.1	Umsetzung von Tetraphenylverbindungen mit Schwefel	8
2.2.1.1	Umsetzung von Bleitetraphenyl mit Schwefel	8
2.2.1.1.1	Darstellung von Bleitetraphenyl	9
2.2.1.1.2	Umsetzung von Bleitetraphenyl mit Schwefel	9
2.2.1.2	Umsetzung von Germaniumtetraphenyl mit Schwefel	10
2.2.1.2.1	Darstellung von Germaniumtetraphenyl	11
2.2.1.2.2	Umsetzung von Germaniumtetraphenyl mit Schwefel	12
2.2.1.2.3	Darstellung und Eigenschaften von Diphenylgermaniumsulfid	12
2.2.1.2.4	Zusammenfassung	13
2.2.1.3	Umsetzung von Siliciumtetraphenyl mit Schwefel	14
2.2.1.3.1	Darstellung von Siliciumtetraphenyl	15
2.2.1.3.2	Umsetzung von Siliciumtetraphenyl mit Schwefel	15
2.2.1.3.3	Darstellung und Eigenschaften von Diphenylsiliciumsulfid	16
2.2.1.3.4	Zusammenfassung	16
2.2.1.4	Infrarotspektren	17
2.2.1.5	Zusammenfassung	17
2.2.2	Umsetzung von Tetrabutylverbindungen mit Schwefel	18
2.2.2.1	Umsetzung von Bleitetrabutyl mit Schwefel	19
2.2.2.1.1	Darstellung von Bleitetrabutyl	19
2.2.2.1.2	Umsetzung von Bleitetrabutyl mit Schwefel	19
2.2.2.2	Umsetzung von Zinntetrabutyl mit Schwefel	20
2.2.2.3	Umsetzung von Germaniumtetrabutyl mit Schwefel	20
2.2.2.3.1	Darstellung von Germaniumtetrabutyl	20
2.2.2.3.2	Umsetzung von Germaniumtetrabutyl mit Schwefel	21

Seite

2.2.2.4	Umsetzung von Siliciumtetrabutyl mit Schwefel	22
2.2.2.4.1	Darstellung von Siliciumtetrabutyl	22
2.2.2.4.2	Umsetzung von Siliciumtetrabutyl mit Schwefel	22
2.2.2.5	Infrarotspektren	23
2.2.2.6	Zusammenfassung	24
2.3	Umsetzung von Zinntetraorganylen mit Selen	25
2.3.1	Allgemeines	25
2.3.2	Umsetzung von Zinntetraphenyl mit Selen	26
2.3.3	Umsetzung von Organozinnseleniden mit Selen	28
2.3.4	Über die Bildung von Selentetraphenyl	29
2.3.5	Umsetzung von Zinntetrabutyl mit Selen	30
2.3.6	Infrarotspektren	32
2.3.7	Zusammenfassung	32
2.4	Umsetzung von Zinntetraphenyl mit Tellur	33
2.4.1	Allgemeines	33
2.4.2	Umsetzung von Zinntetraphenyl mit Tellur	34
2.4.3	Versuche zur Darstellung von trimerem Diphenylzinntellur	35
2.4.3.1	Darstellung der Ausgangsprodukte	35
2.4.3.2	Umsetzung von Diphenylzinndichlorid mit Natriumtellurid	35
2.4.4	Umsetzung von Zinntetraphenyl mit Tellur bei 310°C	36
2.4.5	Zusammenfassung	39
2.5	Umsetzung von Organozinnhalogeniden mit Schwefel	39
2.5.1	Allgemeines	39
2.5.2	Umsetzung von Phenylzinnhalogeniden mit Schwefel	40
2.5.2.1	Umsetzung von Triphenylzinnchlorid mit Schwefel	40
2.5.2.2	Umsetzung von Diphenylzinndichlorid mit Schwefel	42
2.5.2.3	Umsetzung von Phenylzinntrichlorid mit Schwefel	43
2.5.2.4	Zusammenfassung	44
2.5.3	Umsetzung von Butylzinnhalogeniden mit Schwefel	45
2.5.3.1	Umsetzung von Tributylzinnchlorid mit Schwefel	45
2.5.3.2	Umsetzung von Dibutylzinndichlorid mit Schwefel	46
2.5.3.3	Zusammenfassung	47
2.6	Umsetzung von Triphenylzinnkalium mit Schwefel	47
2.6.1	Allgemeines	47

		Seite
2.6.2	Darstellung von Triphenylzinnkalium	48
2.6.3	Umsetzung von Triphenylzinnkalium mit Schwefel	48
3	Beschreibung der Versuche	49
4	Infrarotspektren	79
5	Zusammenfassung	83
6	Literaturverzeichnis	88

1. AUFGABENSTELLUNG

Von der Klasse der Organometallsulfide des Siliciums, Germaniums, Zinns und Bleis sind einige Vertreter schon mehr oder weniger lange bekannt. Nachdem es nun vor kurzer Zeit gelungen war, in einer einfachen Reaktion von Zinntetraphenyl durch Erhitzen mit Schwefel zwei Phenylreste abzuspalten, wobei trimeres Diphenylzinnsulfid entsteht, war zu erwarten, daß Tetraphenylsilicium, -germanium und -blei in gleicher Weise von Schwefel gespalten werden können.

Es war die Aufgabe vorliegender Arbeit, den Verlauf dieser bisher unbekannten Reaktionen zu untersuchen. Daneben sollte versucht werden, ob auch die homologen Elemente des Schwefels, nämlich Selen und Tellur, in der Lage sind, in gleicher oder ähnlicher Weise organische Reste von Metallen der vierten Gruppe des Periodensystems der Elemente abzuspalten.

Im folgenden wird beschrieben, wie diese Aufgabe gelöst wurde.

2. BESCHREIBUNG DER ERGEBNISSE

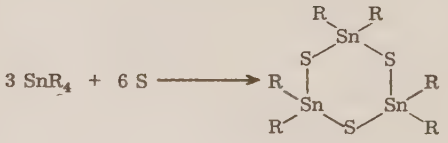
2.1. Theoretische Grundlagen

2.1.1. Die Reaktion von Zinntetraphenyl mit Schwefel

Bereits im Jahre 1929 untersuchten R.W.BOST und P.BORGSTROM [1] das Verhalten von Zinntetraphenyl in Gegenwart von elementarem Schwefel beim Erhitzen über den Schmelzpunkt des Zinntetraphenyls hinaus. Die beiden Autoren berichten, daß bei längerem Erhitzen im Einschlußrohr im Temperaturbereich bis 170°C Diphenylsulfid gebildet wird. Werden beide Komponenten bei 190°C umgesetzt, so findet sich vornehmlich Diphenyldisulfid im Reaktionsprodukt. Bei noch höheren Reaktionstemperaturen entsteht neben Diphenylsulfid und Diphenyldisulfid schließlich auch noch Thianthren und sogar Schwefelwasserstoff. Über zinnhaltige Produkte, die bei dieser Reaktion entstanden waren, berichten die Autoren nicht.

M.SCHMIDT und H.J.DERSIN [2] setzten Hexaalkyldizinnsulfide mit elementarem Schwefel um, mit dem Ziel, Polysulfide des Zinns darzustellen. Überraschenderweise fanden sie dabei, daß statt der erwarteten Polysulfidbildung Zinn-Kohlenstoffbindungen gespalten wurden unter Bildung von Dialkylzinnsulfiden. Diese Reaktionsweise ließ sich auch auf Zinntetraalkyle und Zinntetraaryle übertragen.

So entdeckten M.SCHMIDT, H.J.DERSIN und H.SCHUMANN [3], daß Zinntetraphenyl nach mehrstündigem Erhitzen mit elementarem Schwefel im Einschlußrohr auf 190-210°C unter Bildung des trimeren Diphenylzinnsulfids umgesetzt wurde. Daneben konnte Diphenylsulfid und Diphenyldisulfid gefunden werden.



(1)

R = (C_6H_5)

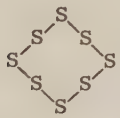
Diese Organozinnsulfide stellen eine überaus interessante Klasse von Verbindungen dar. Von ihnen wurden bereits einige beschrieben. T.HARADA [4], G.S.SASIN [5], M.CRAULAND [6] und E.L.WEINBERG, L.A.TOMKA [7,8,9,10,11,12] erhielten sie durch Umsetzen von Organozinnhalogeniden und -oxiden mit

Schwefelwasserstoff oder Natriumsulfid. Eine sehr interessante Anwendung finden diese Verbindungen als Stabilisatoren in der Kunststoffindustrie.

2.1.2. Abbaureaktionen kettenförmiger Schwefelverbindungen

Als Reaktionsschema für die Umsetzung von Zinntetraphenyl mit Schwefel kam unter anderen ein nucleophiler Abbau von Schwefelketten in Frage.

Dieser Reaktionstyp, der zuerst von M. SCHMIDT und G. TALSKY [13] in der Bildung von Natriumthiosulfat bei der Einwirkung von elementarem Schwefel auf Natriumsulfit erkannt und bewiesen wurde, verläuft in folgender Weise:



$$+\ Na^+ SO_3Na^- \longrightarrow Na\text{-}S\text{-}S\text{-}S\text{-}S\text{-}S\text{-}S\text{-}S\text{-}S\text{-}SO_3Na \qquad (2)$$

Zuerst wird eine S - S-Bindung im Schwefelachtring aufgespalten unter Anlagerung von Na^+ und SO_3Na^- an die freien Enden der entstandenen Schwefelkette. Dabei muß als erstes das Salz einer Sulfanmonosulfonsäure, in diesem Fall das Salz der Oktasulfanmonosulfonsäure entstehen. Dieses Salz wird in Gegenwart überschüssigen Sulfits weiter stufenweise abgebaut nach folgenden Gleichungen:

$$Na_2SO_3 + NaS_8SO_3Na \longrightarrow Na_2S_2O_3 + NaS_7SO_3Na \qquad (2a)$$

$$Na_2SO_3 + NaS_7SO_3Na \longrightarrow Na_2S_2O_3 + NaS_6SO_3Na \qquad (2b)$$

$$Na_2SO_3 + NaS_6SO_3Na \longrightarrow Na_2S_2O_3 + NaS_5SO_3Na \qquad (2c)$$

$$Na_2SO_3 + NaS_5SO_3Na \longrightarrow Na_2S_2O_3 + NaS_4SO_3Na \qquad (2d)$$

$$Na_2SO_3 + NaS_4SO_3Na \longrightarrow Na_2S_2O_3 + NaS_3SO_3Na \qquad (2e)$$

$$Na_2SO_3 + NaS_3SO_3Na \longrightarrow Na_2S_2O_3 + NaS_2SO_3Na \qquad (2f)$$

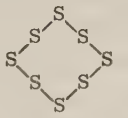
$$Na_2SO_3 + NaS_2SO_3Na \longrightarrow Na_2S_2O_3 + Na_2S_2O_3 \qquad (2g)$$

Als Bruttogleichung ergibt sich:

$$S_8 + 8\ Na_2SO_3 \longrightarrow 8\ Na_2S_2O_3 \qquad (3)$$

Neben dieser Umsetzung konnte man in den letzten Jahren noch eine Vielzahl anderer Reaktionen nucleophiler bzw. thiophiler Reagenzien mit elementarem Schwefel als gleichartigen Schwefelabbau formulieren. Von M. SCHMIDT [14] und M. BECKE-GÖHRING [15] sind zusammenfassende Berichte darüber in der neuesten Literatur erschienen.

Besonders interessant sind einige Reaktionen, in denen auch metallorganische Verbindungen Schwefelketten abbauen können. So deuten N. KHARASH und A. J. PARKER [16] die von H. WUYTS und G. COSYNS [17] gefundene Reaktion von Grignardverbindungen mit Schwefelketten in folgender Weise:



$$+ \; RMgX \longrightarrow R - S_8 - MgX \qquad (4)$$

$$S_8 + 8\,RMgX \longrightarrow 8\,RSMgX \qquad (5)$$

$$8\,RSMgX + 8\,H_2O \longrightarrow 8\,RSH + 8\,MgXOH \qquad (6)$$

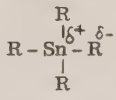
Gleichartige Reaktionsabläufe beschrieben M. SCHMIDT und R. WÄGERLE [18] für die Reaktion von Lithiumphenyl mit Diphenyltetrasulfan, sowie P. D. BARTLETT [19] an Hand kinetischer Messungen für die Umsetzung von Triphenylphosphin mit Schwefel.

2.1.3. Abbau von Schwefelketten durch Zinntetraphenyl

M. SCHMIDT und H. SCHUMANN [3,20] konnten zeigen, daß es sich bei der Reaktion von Zinntetraphenyl mit elementarem Schwefel ebenfalls um einen nucleophilen Abbau von Schwefelketten handelt.

Bekanntlich beginnt sich in einer Schwefelschmelze, die kurz nach dem Schmelzpunkt des Schwefels aus Achtringen besteht, ab 150°C ein Gleichgewicht zwischen Achtringen und achtgliedrigen Schwefelketten einzustellen [21]. Diese Ketten, die bei weiterer Temperaturerhöhung zu größeren Einheiten zusammenwachsen, besitzen an einem Ende ein freies Elektronenpaar und am anderen eine Elektronenlücke. Man kann geschmolzenen Schwefel ab 150°C in gewisser Beziehung also als polares Lösungsmittel auffassen.

Wenn sich nun durch die Gegenwart des polaren Schwefels im Zinntetraphenyl eine Polarisierung im folgenden Sinn ausbildet:



$R = C_6H_5$

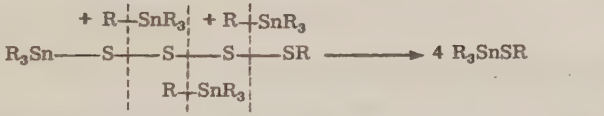
die im Temperaturbereich zwischen 190 und 210°C zu einer Ablösung eines Phenylanions führt, so ist die Voraussetzung zu einem stufenweisen Abbau der

Schwefelkette nach folgendem Schema gegeben:

(7)

In erster Stufe lagert sich das Phenylanion als nucleophiles Agens an das Ende mit Elektronenlücke der Schwefelkette an. Der Triphenylzinnrest besetzt das Ende mit dem freien Elektronenpaar. So entsteht ein Triphenylzinn-phenylpolysulfan.

Die in diesem Molekül enthaltene Schwefelkette wird im weiteren Verlauf der Reaktion stufenweise von überschüssigem Zinntetraphenyl abgebaut zu Triphenylzinnthiophenol:



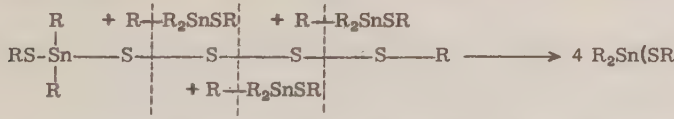
(8)

für den Fall einer Schwefelkette mit x = 4.

Triphenylzinnthiophenol sollte nun noch leichter als Zinntetraphenyl zur Abgabe eines Phenylanions neigen. Das so gebildete, stark polarisierte Triphenylzinnthiophenol addiert sich an eine neue Schwefelkette unter Bildung eines Diphenylthiophenol-zinnthiophenyl-polysulfans:

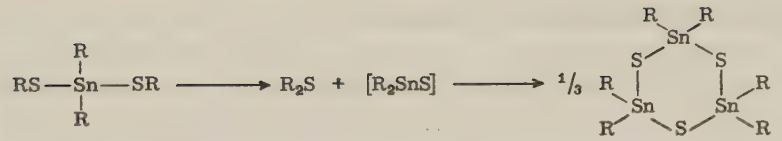
(9)

Durch überschüssiges Triphenylzinnthiophenol wird dieses Molekül wieder schrittweise abgebaut zu Diphenylzinnbisthiophenol:



(10)

Diphenylzinnbisthiophenol ist bei der herrschenden Reaktionstemperatur von 190-210°C unbeständig und zerfällt unter Abgabe von Diphenylsulfid und Bildung von Diphenylzinnsulfid. Dieses trimerisiert sich sofort:



(11)

Zum Beweis wurden die beiden angenommenen Zwischenstufen Triphenylzinnthiophenol und Diphenylzinnbisthiophenol auf anderen Wegen dargestellt. Bei der Umsetzung von Triphenylzinnthiophenol mit Schwefel, sowie beim Erhitzen von Diphenylzinnbisthiophenol auf 190-210°C wurde trimeres Diphenylzinnsulfid gebildet.

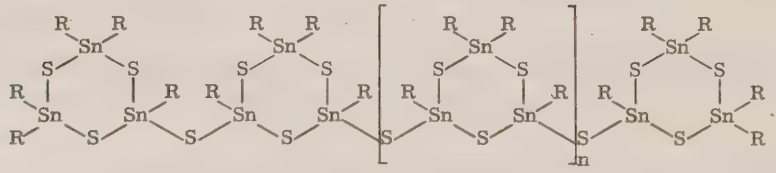
Damit scheint die Reaktion von Zinntetraphenyl mit elementarem Schwefel als nucleophiler Abbau von Schwefelketten durch aus Zinntetraphenyl entstehende Phenylanionen betrachtet werden zu müssen.

2.1.4. Bildung polymerer Organozinnsulfide

M. SCHMIDT und H. SCHUMANN [22] konnten zeigen, daß bei einem Überangebot an Schwefel in der Reaktionsmischung auch das trimere Diphenylzinnsulfid in der Lage ist weitere Schwefelketten abzubauen. Bei diesen Umsetzungen werden verschiedene Polymere gefunden, die je nach der zugefügten Schwefelmenge mehr oder weniger zahlreiche Schwefelbrücken zwischen Zinnatomen besitzen. Jedes dieser polymeren Phenylzinnsulfide ist mit weiterem Schwefel unter Abspaltung von Diphenylsulfid und Bildung eines höher kondensierten Polymeren mit höherem Schwefelgehalt zur Reaktion zu bringen. Bei Erhöhung der Reaktionstemperatur über 240°C hinaus entsteht schließlich das Endglied der Reihe, Zinnsulfid.

Im Einzelnen finden folgende Reaktionen statt:

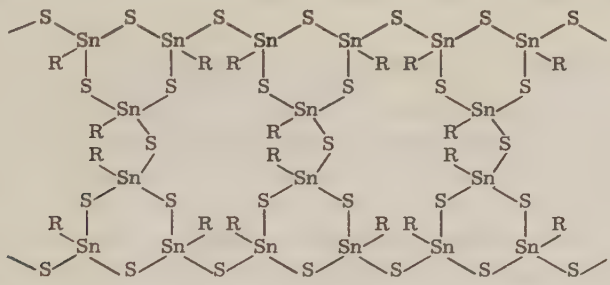
Trimeres Diphenylzinnsulfid reagiert mit weiterem Schwefel unter Bildung eines kettenförmigen Polymeren folgender Struktur:



nach der Bruttogleichung:

$$n\,[R_2SnS]_3 + 2n\,S \longrightarrow n\,R_2S + n\,[R_4Sn_3S_4] \qquad (12)$$

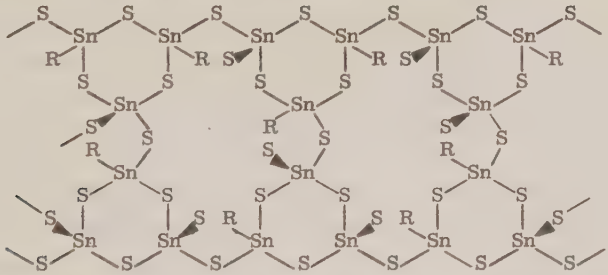
Dieses bildet bei erneutem Schwefelüberschuß unter Entwicklung von Diphenylsulfid ein netzförmiges Polymeres folgender Struktur:



nach folgender Bruttogleichung:

$$2n\left[R_4Sn_3S_4\right] + 2n\,S \longrightarrow n\,R_2S + 2n\left[R_3Sn_3S_{4,5}\right] \qquad (13)$$

Dieses ebene, netzförmige Polymere spaltet im nächsten Schritt wiederum Phenylgruppen ab und geht in folgendes Raumnetz über:



Die nach oben weisenden Valenzen an jedem zweiten Zinnatom führen zu Schwefelbrücken, die die Netzebene mit einem darüber- oder darunterliegenden Netzebene verbinden.

Die Reaktion verläuft nach folgender Bruttogleichung:

$$2n\left[R_4Sn_4S_6\right] + 3n\,S \longrightarrow 2n\left[R_3Sn_4S_7\right] + n\,R_2S \qquad (13)$$

Als Schlußprodukt entsteht bei Erhöhung der Reaktionstemperatur über 220^0C schließlich das vollständig entphenylierte Zinnsulfid SnS_2, welches zu Zinnsulfid SnS und Schwefel zerfällt:

$$2n\left[R_3Sn_4S_7\right] \xrightarrow{>220^0} 8n\,SnS + 3n\,R_2S + 3n\,S \qquad (14)$$

Alle diese polymeren Verbindungen sind nicht als definierte Stoffe zu fassen. Es

handelt sich immer um Produkte, in denen eine der aufgeführten Konfigurationen überwiegt, die aber auch noch Zinnatome enthalten, die mehr oder weniger Phenylgruppen besitzen.

2.2. Umsetzung von Tetraorganylverbindungen mit Schwefel

Die erste Aufgabe dieser Arbeit war es nun, zu untersuchen, ob die anderen Elemente der vierten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente in Gegenwart von Schwefel auch organische Reste aus ihren Tetraorganylverbindungen abspalten würden.
Um zwischen den Reaktionen der einzelnen Verbindungen gute Vergleiche ziehen zu können, werden die Tetraphenylverbindungen des Bleis, des Germaniums und des Siliciums zuerst unter gleichen Bedingungen wie das Zinntetraphenyl mit elementarem Schwefel umgesetzt.

2.2.1. Umsetzungen von Tetraphenylverbindungen mit Schwefel

2.2.1.1. Umsetzung von Bleitetraphenyl mit Schwefel

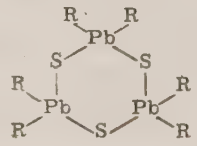
Über Umsetzungen von Organobleiverbindungen mit elementarem Schwefel sind bis jetzt noch keinerlei Arbeiten veröffentlicht worden. Dagegen berichtet H. POLIS [23] bereits im Jahre 1887 über ein Verfahren zur Darstellung des trimeren Diphenylbleisulfids, der Verbindung, die in Analogie zur Reaktionsweise beim Zinntetraphenyl in der Umsetzung zu erwarten ist. H. POLIS erhält es aus Diphenylbleiacetat durch Einleiten von Schwefelwasserstoff. Er beschreibt das trimere Diphenylbleisulfid als eine sehr instabile Verbindung, die bereits beim Erhitzen auf 80-90°C in Bleisulfid und Diphenyl zerfällt.

Für den Fall einer Analogiereaktion zur Umsetzung von Zinntetraphenyl mit Schwefel war beim Bleitetraphenyl folgender Reaktionsablauf zu erwarten:

$$n\ R_4Pb + S_n \longrightarrow n\ R_3Pb\text{-}S\text{-}R \qquad (15)$$

$$n\ R_3Pb\text{-}S\text{-}R + S_n \longrightarrow n\ R_2Pb\text{-}(SR)_2 \qquad (16)$$

$$3\ R_2Pb(SR)_2 \longrightarrow 3\ R_2S + \qquad (17)$$



$R = C_6H_5$

Über die intermediär gebildeten Zwischenstufen Triphenylbleithiophenol und Diphenylbleibisthiophenol sollte das trimere Diphenylbleisulfid entstehen. Nach den Angaben von H. POLIS über seinen Zersetzungspunkt war es allerdings sehr fraglich, ob es zu fassen war.

2.2.1.1.1. Darstellung von Bleitetraphenyl

Bleitetraphenyl erhält man in guter Ausbeute nach einer Vorschrift von PFEIFFER und TRUISKIER [24]. Man gibt Bleidichlorid in kleinen Portionen zu einer ätherischen Lösung von Phenylmagnesiumbromid. Aus dem entstehenden Brei extrahiert man das Bleitetraphenyl in einer Soxhlet-Apparatur mit Benzol. Dadurch steigert man die von den Autoren mit 50% der Theorie angegebene Ausbeute beträchtlich. Die Bildung verläuft nach folgender Gleichung:

$$4\ C_6H_5MgBr + 2\ PbCl_2 \longrightarrow Pb + Pb(C_6H_5)_4 + 4\ MgBrCl \qquad (18)$$

Nach einmaligem Umkristallisieren aus Benzol ist das Produkt analysenrein.

2.2.1.1.2. Umsetzung von Bleitetraphenyl mit Schwefel

Um zu erkennen, bei welcher Temperatur Bleitetraphenyl mit elementarem Schwefel reagiert, wurde zuerst eine innig verriebene Mischung von Bleitetraphenyl mit 2 Äquivalenten Schwefel in einem Kolben mit Rückflußkühler, der ein Chlorcalciumrohr trug, um Feuchtigkeit fernzuhalten, langsam erhitzt. Bei einer Ölbadtemperatur von 205°C zersetzte sich das Bleitetraphenyl schlagartig. Die Reaktionsmischung färbte sich schwarz, und eine später als Diphenylsulfid identifizierte Flüssigkeit begann zu destillieren (Versuch 1). Am Boden des Reaktionsgefäßes setzte sich metallisches Blei und Bleisulfid ab.

Bleitetraphenyl reagiert also mit Schwefel bei 205°C im Sinne folgender Gleichung:

$$PbR_4 + 2\ S \longrightarrow Pb + 2\ R_2S \qquad R = C_6H_5 \qquad (19)$$

Da beim Einsetzen der oben beschriebenen Reaktion die beiden Komponenten noch nicht geschmolzen waren, wurde Bleitetraphenyl in einem großen Überschuß von Schwefel erhitzt (Versuch 2). Hierbei war zu beobachten, daß der Schwefel bei 120°C Ölbadtemperatur vollständig geschmolzen war. Bleitetraphenyl war zumindest teilweise darin gelöst. Nach zweistündigem Erhitzen dieser Lösung färbte sie sich langsam schwarz.

Beim Aufarbeiten des Reaktionsproduktes konnte das gesamte eingesetzte Bleitetraphenyl als in Bleisulfid PbS umgewandelt gefunden werden. Daneben war Diphenylsulfid und Diphenyldisulfid entstanden.

Dieser Versuch zeigt, daß Bleitetraphenyl erst bei 150°C mit elementarem Schwefel zu reagieren vermag. Bei dieser Temperatur ist das gesuchte trimere Diphenylbleisulfid nicht mehr beständig. Es zerfällt nach H. POLIS in Bleisulfid und zwei Phenylbruchstücke. Diese bilden mit dem in der Reaktionsmischung vorhandenen Schwefel Diphenylsulfid und Diphenyldisulfid.

Diese bei der Zersetzung von Diphenylbleisulfid angenommenen Zersetzungsprodukte konnten alle in der Reaktion gefunden werden. Man kann somit ein Auftreten von trimerem Diphenylbleisulfid und damit einen Ablauf der Reaktion von Bleitetraphenyl mit Schwefel nach folgenden Gleichungen als wahrscheinlich betrachten:

$$3\ PbR_4 + 6\ S \longrightarrow 3\ R_2S + \left[(R_2PbS)_3\right] \qquad (20)$$

$$\left[(R_2PbS)_3\right] \xrightarrow{+\ S} 3\ R_2S + 3\ PbS \qquad (21)$$

Genauere Untersuchungen lassen sich nicht anstellen, da alle bekannten bleiorganischen Verbindungen mit vierwertigem Blei sehr leicht unter Abspaltung ihrer organischen Reste und unter Bildung von Salzen des Bleis mit der Oxydationsstufe +2 zerfallen.

2.2.1.2. Umsetzung von Germaniumtetraphenyl mit Schwefel

Auch über Umsetzungen von Tetraphenylgermanium mit elementarem Schwefel wird noch nichts berichtet. Doch ebenso wie bei Zinn und Blei sind auch im Falle des Germaniums die bei der Umsetzung zu erwartenden Reaktionsprodukte dem Typ nach bereits beschrieben. So kennt man zwar noch kein Diphenylgermaniumsulfid, doch H. H. ANDERSON [25] beschreibt ein Di-isopropylgermaniumsulfid und R. J. WEST [26], E. G. ROCHOW [27] sowie ein Patent der Brit. Thomson-Houston Co. [28] beschreiben die Darstellung eines Dimethylgermaniumsulfides. Alle Autoren erhalten diese Verbindungen durch Umsetzung von Organogermaniumhalogeniden bzw. -oxiden mit Schwefelwasserstoff bzw. Alkalisulfiden.
Bei diesen Organogermaniumsulfiden fällt besonders auf, daß sie nicht wie die analogen Organozinnsulfide nur in der trimeren Form auftreten.
E. G. ROCHOW [29] fand, daß je nach den Reaktionsbedingungen trimeres oder tetrameres Dimethylgermaniumsulfid beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Lösungen von Dimethyldichlorgerman entsteht. Wir erhalten hier also neben den vom Zinn und Blei her bekannten Sechsringen noch einen aus

Germanium und Schwefelatomen zusammengesetzten Achtring. Die gleichen Verhältnisse findet man bei den Organogermaniumoxiden.

Die von den genannten Autoren beschriebenen Organogermaniumsulfide weisen genügend hohe Beständigkeiten auf, so daß bei der Umsetzung von Germaniumtetraorganylen mit elementarem Schwefel mit dem Entstehen von Organogermaniumsulfiden gerechnet werden kann, falls nicht die erforderliche Umsetzungstemperatur allzu hoch liegt.

2.2.1.2.1. Darstellung von Germaniumtetraphenyl

Da als Ausgangsmaterial nur metallisches Germanium zur Verfügung stand, mußte als erstes Germaniumtetrachlorid dargestellt werden.

Nach LAUBENGAYER und TABERN [30] erhält man Germaniumtetrachlorid in nahezu 100% Ausbeute durch Überleiten von getrocknetem Chlor über pulverisiertes Germanium bei 400-500°C:

$$Ge + 2\,Cl_2 \longrightarrow GeCl_4 \qquad (22)$$

Das gebildete Germaniumtetrachlorid wird in einer Falle, die durch Trichloräthylen/CO_2 auf -20°C gekühlt wird, aufgefangen. Es ist anfangs gelb gefärbt. Das darin gelöste Chlor entfernt man durch wiederholtes Destillieren über Quecksilber oder Quecksilber(I)-chlorid.

Zur Darstellung von Germaniumtetraphenyl tropft man nach D. L. TABERN, W. R. ORNDORF und L. M. DENNIS [31] Germaniumtetrachlorid langsam zu einer ätherischen Lösung von Phenylmagnesiumbromid. Nachdem man anschließend noch eine Stunde unter Rückfluß gekocht hat, wird der Äther abdestilliert und nach und nach durch Toluol ersetzt. Dadurch erreicht man, daß bei dem anschließenden zweistündigen Rückflußkochen die Temperatur auf 108°C, die Siedetemperatur des Toluols gesteigert wird:

$$4\,RMgBr + GeCl_4 \longrightarrow GeR_4 + 4\,MgBrCl \qquad R = C_6H_5 \qquad (23)$$

Nach Zersetzen des restlichen Phenylmagnesiumbromids und Extraktion mit Toluol erhält man das Germaniumtetraphenyl in genügender Reinheit in 70% Ausbeute.

2.2.1.2.2. Umsetzung von Germaniumtetraphenyl mit Schwefel

Germaniumtetraphenyl wurde im Versuch 3 mit zwei Äquivalenten Schwefel vermischt in einem starkwandigen Glasrohr unter Vacuum abgeschmolzen. Dann wurde das Einschlußrohr in einem elektrischen Ofen 20 Stunden auf 210°C erhitzt. Nach dem Abkühlen zeigte sich, daß das Germaniumtetraphenyl und der eingesetzte Schwefel ohne zu reagieren wieder auskristallisiert waren.

Deshalb wurde das Reaktionsrohr nochmals 96 Stunden auf 240°C erhitzt. Nach dieser Behandlung war die Reaktionsmischung dunkelbraun gefärbt. Nach dem Öffnen des Rohres war dem Geruch nach Diphenylsulfid nachzuweisen. Beim Aufarbeiten konnte jedoch nahezu das ganze Germaniumtetraphenyl wieder gewonnen werden. Eine Reaktion mit Schwefel hatte demnach nur in Spuren stattgefunden.

Um trotzdem eine Umsetzung zu erzielen, wurde deshalb im Versuch 4 der gleiche Ansatz acht Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 270°C erhitzt. Der Inhalt des Reaktionsrohres verwandelte sich in einen braunschwarzen Brei. Beim Lösen in Benzol blieb metallisches Germanium ungelöst zurück. Aus der Lösung konnte Diphenylsulfid isoliert werden.

Germaniumtetraphenyl reagiert also bei 270°C mit elementarem Schwefel nach folgender Gleichung unter Bildung von Germanium und Diphenylsulfid:

$$GeR_4 + 2\,S \longrightarrow 2\,R_2S + Ge \qquad R = C_6H_5 \qquad (24)$$

Falls im Verlauf der Umsetzung ein Diphenylgermaniumsulfid gebildet wird, so ist es wohl ähnlich wie Diphenylbleisulfid und auch Diphenylzinnsulfid bei der herrschenden Reaktionstemperatur von 270°C nicht mehr stabil. Es zerfällt in Germanium und Diphenylsulfid.

Um das zu beweisen, soll nun Diphenylgermaniumsulfid auf einem anderen Weg dargestellt und auf seine Beständigkeit geprüft werden.

2.2.1.2.3. Darstellung und Eigenschaften von Diphenylgermaniumsulfid

Trimeres Diphenylgermaniumsulfid war bisher noch nicht bekannt. Seine Synthese war möglich über die Umsetzung von Diphenylgermaniumdibromid mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart eines Bromwasserstoffakzeptors in Analogie zur Darstellung des Diphenylsiliciumsulfids nach L. S. MOODY [32].

Das dazu benötigte Diphenylgermaniumdibromid erhält man nach einer Vorschrift von W. METLESICS und H. ZEIS [33] durch Umsetzen von Germaniumtetraphenyl mit vier Äquivalenten Brom in 1.2-Dibromäthan (Versuch 5):

$$GeR_4 + 2\ Br_2 \longrightarrow R_2GeBr_2 + 2\ RBr \qquad R = C_6H_5 \qquad (25)$$

Man erhält die Verbindung als farbloses Öl mit einem Kp. von 140-142°C/1 Torr in nahezu quantitativer Ausbeute.

Zur Darstellung des Diphenylgermaniumsulfids löst man eine berechnete Menge Triäthylamin in Toluol und tropft in einer Stickstoffatmosphäre unter Einleiten von Schwefelwasserstoff das ebenfalls in Toluol gelöste Diphenylgermaniumdibromid zu. Sofort beginnt eine Abscheidung von Triäthylaminhydrobromid. Die Umsetzung verläuft nach folgender Gleichung (Versuch 6):

$$3\ R_2GeBr_2 + 3\ H_2S + 6\ (C_2H_5)_3N \longrightarrow (R_2GeS)_3 + 6\ (C_2H_5)_3NHBr \qquad (26)$$

Aus der Toluolphase erhält man nach dem Abtrennen feine weiße Kristallnadeln. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Hexan sind sie analysenrein. Bei der Molekulargewichtsbestimmung kyroskopisch in Benzol erweisen sie sich als die trimere Form des Diphenylgermaniumsulfids.

Dieses trimere Diphenylgermaniumsulfid hat ähnliche Eigenschaften wie die homologe Zinnverbindung. Es stellt eine bis zu seinem Schmelzpunkt bei 164-165°C gegen Luft und Wasser beständige Verbindung dar, die beim Kochen in verdünnter Salpetersäure Schwefelwasserstoff entwickelt. Es löst sich gut in Benzol, Methylenchlorid und Dimethylformamid, schlecht hingegen in Hexan, Petroläther, Tetrahydrofuran und Diäthyläther.

Beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt hinaus zersetzt es sich ab 220°C unter Entwicklung von Diphenylsulfid (Versuch 7).

2.2.1.2.4. Zusammenfassung

Germaniumtetraphenyl reagiert bei 270°C mit elementarem Schwefel unter Bildung von Diphenylsulfid und Germanium. Diese Reaktion verläuft wahrscheinlich gleich, wie die Umsetzung des homologen Zinntetraphenyls mit Schwefel. Auch in diesem Fall wird wohl über die beim Zinn beschriebenen Zwischenstufen Triphenylgermaniumthiophenol und Diphenylgermaniumbisthiophenol trimeres Diphenylgermaniumsulfid gebildet. Dieses Diphenylgermaniumsulfid ist bei der zur Reaktion benötigten Temperatur von 270°C nicht beständig, es zerfällt je nach der in der Reaktion befindlichen Schwefelmenge in Diphenylsulfid und Germanium oder Germaniumsulfid.

Damit ergibt sich folgender Reaktionsablauf:

$$n\ GeR_4 + n\ S \longrightarrow n\ R_3GeSR \qquad (27)$$

$$n\ R_3GeSR + n\ S \longrightarrow n\ R_2Ge(SR)_2 \qquad (28)$$

$$3\ R_2Ge(SR)_2 \longrightarrow 3\ R_2S + [R_2GeS]_3 \qquad (29)$$

$$[R_2GeS]_3 \longrightarrow 3\ R_2S + 3\ Ge \qquad R = C_6H_5 \qquad (30)$$

2.2.1.3. Umsetzung von Siliciumtetraphenyl mit Schwefel

Auch über Umsetzungen von Tetraphenylsilicium mit elementarem Schwefel wird bisher noch nichts berichtet. M. SCHMEISSER und W. BURGEMEISTER [34] beschreiben dagegen Ergebnisse von Umsetzungen von Bistrimethylsiliciumsulfid mit Schwefel. Die Autoren berichten darin über die Bildung von Bistrimethylsilylpolysulfanen [35]:

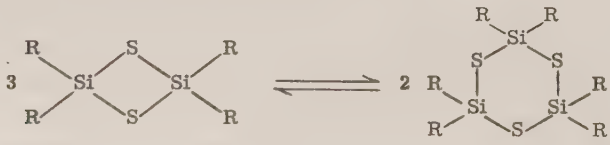
$$(CH_3)_3Si\text{-}S\text{-}Si\text{-}(CH_3)_3 + n\ S \longrightarrow (CH_3)_3Si\text{-}S_{n+1}\text{-}Si\text{-}(CH_3)_3 \qquad (31)$$

Als Beweis für die Konstitution dieses Polysulfids werden jedoch nur Molekulargewichtsbestimmungen angeführt.

M. SCHMIDT und H. J. DERSIN [2] konnten diese Umsetzung klären. Im von SCHMEISSER und BURGEMEISTER angegebenen Temperaturbereich bis 220°C fand nur eine Auflösung des Schwefels unter Dunkelfärbung im Bistrimethylsilylsulfid statt. Eine Reaktion war nicht eingetreten.

Organosiliciumsulfide, die durch Umsetzung von Diorganosiliciumdihalogeniden mit Schwefelwasserstoff dargestellt werden, beschreiben E. WIBERG und CH. DATHE [36] sowie L. S. MOODY [32].

WIBERG und DATHE fanden, daß die von ihnen erhaltenen Dimethyl-, Diäthyl- und Dipropylsiliciumsulfide, je nach den Reaktionsbedingungen, in einer dimeren oder trimeren Form auftreten. Hierbei ist die dimere Form bei Raumtemperatur nur metastabil. Sie entsteht aus der stabileren trimeren Form bei höheren Temperaturen, und kann durch Abschrecken isoliert werden. Beide Formen sind also ineinander überführbar.



(32)

2.2.1.3.1. Darstellung von Siliciumtetraphenyl

Siliciumtetraphenyl erhält man einfach nach A. POLIS [37] durch Umsetzung von Chlorbenzol mit Natrium- und Siliciumtetrachlorid im wasserfreien Äther:

$$4\ RCl + SiCl_4 + 8\ Na \longrightarrow SiR_4 + 8\ NaCl \qquad R = C_6H_5 \qquad (33)$$

Die Reaktion wird durch Hinzufügen einer geringen Menge Essigsäureäthylester in Gang gebracht. Durch Umkristallisieren aus Benzol erhält man das Siliciumtetraphenyl in genügender Reinheit.

2.2.1.3.2. Umsetzung von Siliciumtetraphenyl mit Schwefel

Im Versuch 8 wurde Siliciumtetraphenyl mit 2 Äquivalenten Schwefel vermischt und in einem Bombenrohr unter Vacuum abgeschmolzen. Das Bombenrohr wurde anschließend erst 8 Stunden auf 270°C, dann nochmals 8 Stunden auf 360°C im elektrischen Ofen erhitzt. In beiden Fällen war keine Reaktion eingetreten. Die eingesetzten Mengen an Siliciumtetraphenyl konnten unverändert wiedergewonnen werden.

Eine weitere Probe von Siliciumtetraphenyl wurde dann mit 2 Äquivalenten Schwefel vermischt über einem Bunsenbrenner unter Luftzutritt erhitzt. Als die geschmolzene Reaktionsmischung auf 380°C erhitzt war, begann Diphenylsulfidentwicklung einzusetzen. Der Rückstand bestand aus einem braunschwarzen Harz, welches nicht näher untersucht wurde. Es setzte sich vermutlich aus Siliciumsulfiden zusammen (Versuch 9).

Siliciumtetraphenyl reagiert also erst oberhalb 380°C mit elementarem Schwefel nach folgender Gleichung:

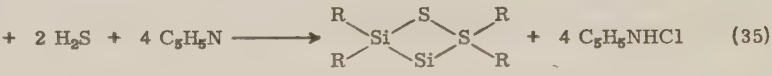
$$SiR_4 + 3\ S \longrightarrow 2\ R_2S + [SiS] \qquad R = C_6H_5 \qquad (34)$$

Falls im Verlauf dieser Reaktion ein Diphenylsiliciumsulfid gebildet wird, so ist es bei der herrschenden Reaktionstemperatur von 380°C instabil und zerfällt unter Bildung von Diphenylsulfid und Silicium, welches sich mit Schwefel zu Siliciumsulfiden verbindet.

Um diese Möglichkeit zu beweisen, sollte Diphenylsiliciumsulfid auf anderem Wege synthetisiert und auf seine Beständigkeit und Reaktionsfähigkeit geprüft werden.

2.2.1.3.3. Darstellung und Eigenschaften von Diphenylsiliciumsulfid

Dimeres Diphenylsiliciumsulfid ist in guter Ausbeute erhältlich, nach einer Patentvorschrift von L.S.MOODY[32]. Man leitet unter Rühren einen kräftigen Strom trockenen Schwefelwasserstoffes durch eine Lösung von Diphenyldichlorsilan in Toluol. Als Chlorwasserstoffakzeptor wird Pyridin beigegeben (Versuch 10).



(35)

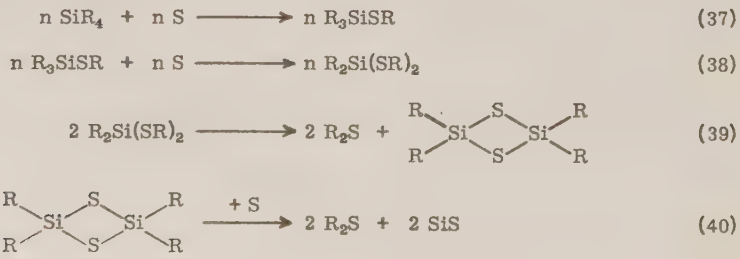
Beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt von 144-145°C hinaus, zersetzt sich das dimere Diphenylsiliciumsulfid bei 220°C, unter Bildung von Diphenyl und Siliciumsulfid (Versuch 11):

(36)

2.2.1.3.4. Zusammenfassung

Siliciumtetraphenyl reagiert oberhalb 380°C mit elementarem Schwefel unter Bildung von Diphenylsulfid und Siliciumsulfiden. Diese Reaktion wird ähnlich wie die Umsetzungen der Tetraphenylverbindungen von Germanium, Zinn und Blei mit Schwefel, wohl auch über die intermediäre Bildung eines Diphenylsiliciumsulfides, verlaufen. Dieses Diphenylsiliciumsulfid ist im Temperaturbereich seiner Entstehung selbst nicht mehr stabil und zerfällt wieder in Siliciumsulfid und zwei Phenylreste, die sich mit überschüssigem Schwefel zu Diphenylsulfid verbinden.

Auch die Reaktion von Siliciumtetraphenyl mit Schwefel wird also über folgende Zwischenstufen verlaufen:



2.2.1.4. Infrarot-Spektren

Von dimerem Diphenylsiliciumsulfid, von trimerem Diphenylgermaniumsulfid und von trimerem Diphenylzinnsulfid wurden die Infrarotspektren aufgenommen.

Benutzt wurde ein Perkin-Elmer-Spektrometer Modell 21. Die Verbindungen wurden in Nujolsuspension im Cäsiumbromidbereich von 13.5 bis 40 μ vermessen.

Bei den drei Aufnahmen konnten die charakteristischen Banden der Metall-Schwefelbindung gefunden werden. Es waren im einzelnen:

bei $[(C_6H_5)_2SiS]_2$	Si - S	bei 21.9 μ
bei $[(C_6H_5)_2GeS]_3$	Ge - S	bei 24.0 μ
bei $[(C_6H_5)_2SnS]_3$	Sn - S	bei 27.2 μ

2.2.1.5. Zusammenfassung

Die beschriebenen Umsetzungen von Siliciumtetraphenyl, Germaniumtetraphenyl, Zinntetraphenyl und Bleitetraphenyl mit elementarem Schwefel zeigen, daß es möglich ist, durch Schwefel in allen vier Fällen die Metall/Kohlenstoffbindungen zu spalten.

Durch die verschiedene Stärke dieser Bindungen bedingt, sind die benötigten Reaktionstemperaturen beim Siliciumtetraphenyl anders als beim Germaniumtetraphenyl, Zinntetraphenyl und Bleitetraphenyl. Bleitetraphenyl, als die Verbindung mit der schwächsten Metall/Kohlenstoff-Bindung, wird schon bei 150°C vom Schwefel gespalten. Siliciumtetraphenyl mit der stärksten Metall/Kohlenstoff-Bindung benötigt 380°C zur Reaktion. Zinn- und Germaniumtetraphenyl liegen entsprechend dazwischen.

In allen vier Fällen ist bei der entsprechenden Temperatur die Metall/Kohlenstoff-Bindung soweit aufgelockert, daß die dann vorliegenden polaren Schwefelketten ein Phenylanion von der Metalltetraphenylverbindung abspalten können und damit die Reaktion einleiten.

$$R_4Si \xrightarrow[+\ {}^{\ominus}S\text{---}S^{\oplus}]{380^0} R_3Si^{\delta+}\ldots R^{\delta-} \qquad (41)$$

$$R_4Ge \xrightarrow[+\ {}^{\ominus}S\text{---}S^{\oplus}]{270^0} R_3Ge^{\delta+}\ldots R^{\delta-} \qquad (42)$$

$$R_4Sn \xrightarrow[+\ {}^{\ominus}S\text{---}S^{\oplus}]{190\text{-}210^0} R_3Sn^{\delta+}\ldots R^{\delta-} \qquad (43)$$

$$R_4Pb \xrightarrow[+\ {}^{\ominus}S\text{---}S^{\oplus}]{150^0} R_3Pb^{\delta+}\ldots R^{\delta-} \qquad (44)$$

Daß das am Ende des Schwefelabbaus vorliegende Organometallsulfid nur im Falle des Diphenylzinnsulfides stabil gefaßt werden kann, liegt an der Stabilität dieser Verbindungen. Das Diphenylbleisulfid ist, wie alle gemischten organischen Verbindungen des vierwertigen Bleis, thermisch sehr instabil, so daß es selbst bei der sehr niedrigen Reaktionstemperatur von 150°C bereits zerfällt. Das Diphenylgermaniumsulfid und das Diphenylsiliciumsulfid halten die schon sehr hohen Spaltungstemperaturen von 270 bzw. gar 380°C ebenfalls nicht mehr aus. Sie zerfallen unter Bildung von Diphenylsulfid. Einzig beim Diphenylzinnsulfid liegt die Spaltungstemperatur des Zinntetraphenyls so günstig, daß es als Endprodukt des Schwefelabbaus gefaßt werden kann.

2.2.2. Umsetzungen von Tetrabutylverbindungen mit Schwefel

Während Zinntetraphenyl bei 190-210°C mit Schwefel umgesetzt wurden, konnten M. SCHMIDT und H. J. DERSIN [2] zeigen, daß sich Zinntetrabutyl bereits bei 150°C von Schwefel unter Bildung des trimeren Dibutylzinnsulfids spalten läßt. Es war also zu vermuten, daß auch bei den Homologen Siliciumtetrabutyl, Germaniumtetrabutyl und Bleitetrabutyl niedrigere Reaktionstemperaturen zur Umsetzung mit Schwefel führen, als bei den Tetraphenylverbindungen. Dadurch war es eventuell möglich, die Dibutylsulfide von Silicium, Germanium und Blei zu fassen.

2.2.2.1. Umsetzung von Bleitetrabutyl mit Schwefel

2.2.2.1.1. Darstellung von Bleitetrabutyl

Bleitetrabutyl erhält man in guter Ausbeute nach einer Vorschrift von DANZER [38] durch Umsetzen von Butylmagnesiumchlorid mit Blei(II)-chlorid:

$$2\ C_4H_9MgCl + PbCl_2 \longrightarrow Pb(C_4H_9)_2 + 2\ MgCl_2 \qquad (45)$$

Das gebildete, in Lösung befindliche Bleidibutyl wird anschließend mit Brom zum Dibutylbleidibromid oxydiert:

$$Pb(C_4H_9)_2 + Br_2 \longrightarrow (C_4H_9)_2PbBr_2 \qquad (46)$$

Und dieses Dibutylbleidibromid wird mit weiterer Butylmagnesiumchloridlösung umgesetzt zum Tetrabutylblei:

$$2\ (C_4H_9)MgCl + (C_4H_9)_2PbBr_2 \longrightarrow Pb(C_4H_9)_4 + 2\ MgBrCl \qquad (47)$$

Bei vorsichtiger Destillation bei 1 Torr erhält man das Bleitetrabutyl in 56% Ausbeute. Oberhalb 150°C tritt Zersetzung ein, unter Bildung von Blei und Oktan.

2.2.2.1.2. Umsetzung von Bleitetrabutyl mit Schwefel

Bleitetrabutyl wurde mit 2 Äquivalenten Schwefel in einem Kolben unter Stickstoffatmosphäre durch ein Paraffinölbad langsam erhitzt (Versuch 12). Bei 125°C Badtemperatur trat plötzlich in heftiger Reaktion Zersetzung ein. Metallisches Blei schied sich in schwarzen Flocken ab. Die bei der Zersetzung gebildeten Butylradikale hatten sich mit dem Schwefel zu Dibutylsulfid verbunden:

$$Pb(C_4H_9)_4 + 2\ S \longrightarrow Pb + 2\ (C_4H_9)_2S \qquad (48)$$

Die Umsetzung von Bleitetrabutyl mit Schwefel verläuft offenbar nach einem radikalischen Mechanismus. Das explosionsartige Einsetzen der Reaktion, wie auch viele andere Reaktionen von Tetraalkylbleiverbindungen sprechen dafür.

2.2.2.2. Umsetzung von Zinntetrabutyl mit Schwefel

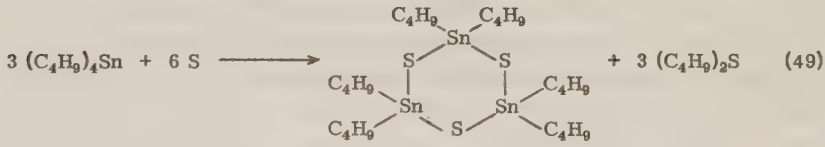
M. SCHMIDT und H. J. DERSIN [2] hatten festgestellt, daß Zinntetrabutyl bereits bei 150-190°C mit elementarem Schwefel unter Bildung zinn- und schwefelhaltiger Öle reagierte. Die genauer Zusammensetzung dieser Öle hatten sie jedoch nicht bestimmt.

Es konnte nun gezeigt werden, daß es sich ebenso, wie bei der Reaktion von Zinntetraphenyl mit Schwefel, ausschließlich um die Bildung eines Zinn/Schwefel-Sechsringes, nämlich des trimeren Dibutylzinnsulfides handelt [3].

In Versuch 13 wurde Zinntetrabutyl mit 2 Äquivalenten Schwefel in einem Kolben mit Rückflußkühler, unter Ausschluß von Feuchtigkeit, 8 Stunden auf 150°C erhitzt, nachdem es zur Einleitung der Reaktion 2 Stunden auf 190°C gebracht worden war. Schon nach kurzer Zeit färbte sich die Flüssigkeit braun. Sie hatte nach Beendigung der Reaktion einen unangenehmen Geruch angenommen.

Beim Destillieren der Reaktionsmischung konnte zuerst Dibutylsulfid erhalten werden. Nachdem nicht-umgesetztes Tetrabutylzinn bei 76-78°C/1 Torr siedete, stieg die Temperatur bis 220°C an. Jetzt konnten wir bei 220-223°C/1 Torr konstant siedendes trimeres Dibutylzinnsulfid erhalten.

Bei 150-190°C bildete sich also aus Zinntetrabutyl und Schwefel in guter Ausbeute trimeres Dibutylzinnsulfid nach folgender Gleichung:



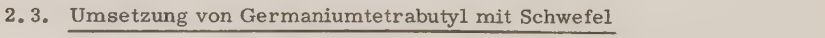
(49)

Daß diese Umsetzung nach dem gleichen Mechanismus verläuft, wie die des Zinntetraphenyls mit Schwefel, ist zu erwarten.

2.2.2.3. Umsetzung von Germaniumtetrabutyl mit Schwefel

2.2.2.3.1. Darstellung von Germaniumtetrabutyl

Nach L. M. DENNIS [39] erhält man Germaniumtetrabutyl durch Umsetzung von Butylmagnesiumchlorid mit Germaniumtetrachlorid in 96% Ausbeute:



(50)

Das Germaniumtetrachlorid wird unter Rühren langsam zur Grignardlösung in Äther zugetropft. Das Lösungsmittel Äther ersetzt man anschließend durch Benzol und kocht noch zwei Stunden unter Rückfluß. Nach Zersetzen des restlichen Butylmagnesiumchlorids mit Eis/Wasser erhält man das Germaniumtetrabutyl nach Abziehen des Benzols aus der Lösung. Es siedet analysenrein bei 178-180°C/760 Torr.

2.2.2.3.2. Umsetzung von Germaniumtetrabutyl mit Schwefel

Nachdem sich die verschiedene Festigkeit der Metall/Kohlenstoff-Bindung im Zinntetraphenyl und im Germaniumtetraphenyl so äußerte, daß sich Germaniumtetraphenyl erst bei einer um 50°C höheren Temperatur spalten ließ als das Zinntetraphenyl, war zu erwarten, daß zur Umsetzung von Germaniumtetrabutyl mit Schwefel der Temperaturbereich zwischen 150 und 190°C nicht ausreichen würde. Andererseits sollte die notwendige Umsetzungstemperatur auch nicht die Höhe der Umsetzungstemperatur des Germaniumtetraphenyls, nämlich 270°C erreichen.

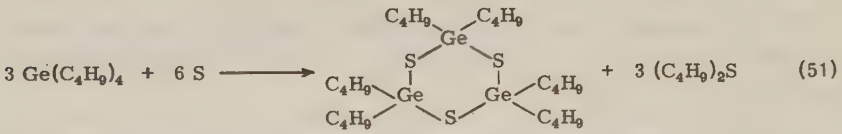
In Versuch 14 zeigte sich nun, daß nach 8stündigem Erhitzen von Germaniumtetrabutyl mit 2 Äquivalenten Schwefel in einem Kolben unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß bei 210°C noch keine Umsetzung zu erzielen war. Erhöhte man daraufhin die Badtemperatur auf 230°C, so war schon nach kurzer Zeit an der Dunkelfärbung der Reaktionsmischung und am Auftreten eines unangenehmen Geruches festzustellen, daß eine Umsetzung begann. Nach 8stündiger Reaktionsdauer bei 230°C wurde das Reaktionsgemisch über eine Kolonne destilliert. Nachdem Dibutylsulfid und nichtumgesetztes Tetrabutylgermanium abgetrennt waren, destillierte, bei 222-225°C/1 Torr, eine hellbraun gefärbte, unangenehm riechende Flüssigkeit. Beim Stehenlassen schied sich aus ihr Schwefel aus.

Deshalb wurde sie nochmals zur Entfernung anhaftenden Schwefels über Kupferpulver destilliert. Auch dadurch war der anhaftende Schwefel nicht völlig zu entfernen. Das destillierende Öl war nicht völlig farblos zu erhalten. Der Analyse nach kam dem Produkt die Summenformel

$$\left[C_8H_{18}GeS_{1,4}\right]_3$$

zu. Das Vorliegen eines Polysulfids ist jedoch kaum anzunehmen. Es wird sich wohl um mechanisch gebundenen Schwefel handeln.

Wie erwartet hatte Germaniumtetrabutyl mit Schwefel nach folgender Gleichung reagiert:



(51)

Das erstmals dargestellte trimere Dibutylgermaniumsulfid ist ein hochviskoses gelbgefärbtes Öl von unangenehmen Geruch. Es zersetzt sich oberhalb 250°C unter Abscheidung von Germaniumsulfid. Von verdünnter Salpetersäure wird es beim Kochen unter Bildung von Schwefelwasserstoff zersetzt. An Luft und gegen Wasser ist es wie alle anderen gleichgebauten Verbindungen des Zinns beständig. Es löst sich in Benzol, Methylenchlorid und Dimethylformamid.

2.2.2.4. Umsetzung von Siliciumtetrabutyl mit Schwefel

2.2.2.4.1. Darstellung von Siliciumtetrabutyl

Durch Umsetzen von Butylmagnesiumchlorid mit Siliciumtetrachlorid in Xylol erhält man Siliciumtetrabutyl in 70% Ausbeute nach einer Vorschrift von C. L. TSENG und T. Y. CHAO [40]:

$$4\ C_4H_9MgCl + SiCl_4 \longrightarrow Si(C_4H_9)_4 + 4\ MgCl_2 \qquad (52)$$

Nach dem Destillieren bei 98-108°C/1 Torr ist es analysenrein.

2.2.2.4.2. Umsetzung von Siliciumtetrabutyl mit Schwefel

Nachdem der Versuch 14 zeigte, daß sich Germaniumtetrabutyl erst bei 230°C von Schwefel spalten ließ, war zu erwarten, daß Siliciumtetrabutyl erst bei noch höheren Temperaturen vom Schwefel angegriffen wird.

Diese Vermutung erwies sich als richtig. Nach zehnstündigem Rückflußkochen von Siliciumtetrabutyl mit zwei Äquivalenten Schwefel bei 240°C hatte sich der Inhalt des Kolbens in eine einheitliche dunkelbraune, übelriechende Flüssigkeit verwandelt (Versuch 15).

Durch Destillieren über eine Vigoureux-Kolonne wurde diese Flüssigkeit in drei Fraktionen getrennt. Die erste, die bei 30°C/1 Torr destillierte, erwies sich als

Dibutylsulfid. Bei 96-100°C/1 Torr folgte dann etwas nicht umgesetztes Siliciumtetrabutyl. Als Reaktionsprodukt konnte dann bei 160-163°C/1 Torr ein dunkelbraunes Öl erhalten werden, welches nach mehrmaligem erneuten Destillieren über Kupferpulver als gelbe Flüssigkeit untersucht wurde.

Qualitative Analysen ergaben, daß die Verbindung Silicium, Schwefel, Kohlenstoff und Wasserstoff enthielt. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure wurde Schwefelwasserstoff entwickelt.

C-H-Analyse, Schwefel- und Molekulargewichtsbestimmung ergaben, daß es sich um Hexabutyldisiliciumsulfid handelte, welches demnach in folgender Reaktion entstanden war:

$$2\ Si(C_4H_9)_4 \ +\ 2\ S \longrightarrow (C_4H_9)_3Si\text{-}S\text{-}Si(C_4H_9)_2 \ +\ (C_4H_9)_2S \qquad (53)$$

Dieses Hexabutyldisiliciumsulfid zersetzte sich knapp oberhalb seiner Bildungstemperatur unter Ausscheidung von Dibutylsulfid.

Erstaunlich war, daß bei der Reaktion von Siliciumtetrabutyl mit Schwefel nur eine Silicium/Kohlenstoff-Bindung gespaltet wurde, und nicht wie bei Germanium und Zinn zwei Metall/Kohlenstoff-Bindungen.

Um vielleicht doch eine Spaltung von zwei Silicium/Kohlenstoff-Bindungen zu erreichen und Dibutylsiliciumsulfid zu erhalten, wurde im Versuch 16 Siliciumtetrabutyl mit 2 Äquivalenten Schwefel auf 260-280°C erhitzt. Schon nach kurzer Zeit färbte sich die Flüssigkeit schwarz. Beim Aufarbeiten konnte nur Dibutylsulfid erhalten werden. Als Rückstand verblieb ein aus Siliciumsulfiden bestehender schwarzer Festkörper, der nicht näher identifiziert werden konnte.

Siliciumtetrabutyl reagiert also durchaus analog zu Germaniumtetrabutyl und Zinntetrabutyl mit elementarem Schwefel. Nur vermag der Schwefel nur eine Butylgruppe von jedem Siliciumatom abzuspalten, so daß Hexabutyldisiliciumsulfid als bis 240-250°C stabiles Endprodukt entsteht.

2.2.2.5. Infrarot-Spektren

Vom Hexaphenyldisiliciumsulfid, vom trimeren Dibutylgermaniumsulfid und von trimeren Dibutylzinnsulfid wurden die Onfrarotspektren im Bereich 13.5 bis 40 μ vermessen.

Die charakteristischen Banden der Metall/Schwefel-Bindungen konnten bestimmt werden. Es wurde eine gute Übereinstimmung zu den Banden gefunden, die bei

den analogen Phenylverbindungen gefunden wurden. Es waren im einzelnen:

bei $(C_4H_9)_3Si\text{-}S\text{-}Si(C_4H_9)_3$	Si - S	bei 22.9 μ
bei $[(C_4H_9)_2GeS]_3$	Ge - S	bei 24.2 μ
bei $[(C_4H_9)_2SnS]_3$	Sn - S	bei 27.7 μ

2.2.2.6. Zusammenfassung

Nachdem in den Tetrabutylverbindungen der Elemente der vierten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente die Alkylgruppen weniger fest an das Metallatom gebunden sind, als in den Tetraphenylverbindungen die Arylgruppen, gelingt es, schon bei schonenderen Bedingungen Spaltungen von Metall/Kohlenstoff-Bindungen mit Schwefel durchzuführen.

Doch ebenso, wie bei den Tetraphenylverbindungen, benötigt auch in der Reihe der Tetrabutylverbindungen das Tetrabutylsilicium die höchste Spaltungstemperatur, während Tetrabutylblei schon bei verhältnismässig milden Bedingungen heftig zerfällt.

Die Bedingungen, unter denen durch die polare Wirkung des flüssigen Schwefels bedingt, die Möglichkeit zur Ablösung eines Butylanions gegeben scheint, liegen bei den einzelnen Umsetzungen dann bei folgenden Temperaturen vor:

$$(C_4H_9)_4Si \xrightarrow[+\ {}^{\ominus}|S\text{----}S^{\oplus}]{240^0} (C_4H_9)_3Si^{\delta+}\ldots(C_4H_9)^{\delta-} \qquad (53)$$

$$(C_4H_9)_4Ge \xrightarrow[+\ {}^{\ominus}|S\text{----}S^{\oplus}]{230^0} (C_4H_9)_3Ge^{\delta+}\ldots(C_4H_9)^{\delta-} \qquad (54)$$

$$(C_4H_9)_4Sn \xrightarrow[+\ {}^{\ominus}|S\text{----}S^{\oplus}]{150\text{-}190^0} (C_4H_9)_3Sn^{\delta+}\ldots(C_4H_9)^{\delta-} \qquad (55)$$

$$(C_4H_9)_4Pb \xrightarrow[+\ {}^{\ominus}|S\text{----}S^{\oplus}]{125^0} Pb + 4\,(C_4H_9). \qquad (56)$$

Bei der Reaktion von Bleitetrabutyl mit Schwefel scheint ein Sonderfall vorzuliegen. Bleitetrabutyl zerfällt unter der beschleunigten Wirkung des Schwefels bei 125°C radikalisch in Blei und 4 Butylradikale.

Durch die Spaltung der Tetrabutylverbindungen von Silicium, Germanium und Zinn ist es uns nun gelungen, die vorausgesagten Endprodukte des Schwefelabbaus bei allen drei Elementen zu fassen. Bei der Spaltung von Zinntetrabutyl entsteht das dem Diphenylzinnsulfid entsprechende trimere Dibutylzinnsulfid, bei der

Spaltung von Germaniumtetrabutyl findet man das trimere Dibutylgermaniumsulfid. Siliciumtetrabutyl stellt allerdings eine Ausnahme dar. Hier verläuft der Schwefelabbau etwas anders. Als Endstufe findet man eine Verbindung, in der nur eine Butylgruppe vom Silicium abgespalten ist, das Hexabutyldisiliciumsulfid, das etwa nach folgenden Gleichungen gebildet wird:

$$R_4Si + S \longrightarrow R_3Si\text{-}S\text{-}R \qquad (R = C_4H_9) \tag{57}$$

$$2\ R_3Si\text{-}S\text{-}R \longrightarrow R_3Si\text{-}S\text{-}SiR_3 + R_2S \tag{58}$$

Andere Zwischenstufen dieses Schwefelabbaus, etwa ein Tributylmetall-Thiophenyl zu fassen, gelingt bei diesen Umsetzungen leider auch nicht. Trotzdem kann man den Abbau der Schwefelketten durch Zinntetraphenyl verallgemeinern auf Tetraorganylverbindungen der vierten Hauptgruppe des Periodensystems nach folgenden Gleichungen:

$$MeR_4 + S_n \longrightarrow R_3Me\text{-}S_nR \tag{59}$$

$$n\text{-}1\ MeR_4 + R_3MeS_nR \longrightarrow n\ R_3Me\text{-}S\text{-}R \tag{60}$$

$$n\ R_3MeSR + S_n \longrightarrow n\ R_2Me(SR)_2 \tag{61}$$

$$n\ R_2Me(SR)_2 \longrightarrow {}^{n}/_{3}\ [R_2MeS]_3 + n\ R_2S \tag{62}$$

Ob der gleiche Reaktionstyp auch auf metallorganische Verbindungen anderer Hauptgruppen des Periodensystems, etwa auf Aluminiumtriphenyl oder Antimontriphenyl zu übertragen ist, bleibt weiteren Versuchen vorbehalten.

2.3. Umsetzung von Zinntetraorganylen mit Selen

2.3.1. Allgemeines

Vom Element Selen existiert eine Modifikation, die ebenso wie der Schwefel aus gewellten Achtringen aufgebaut ist, das rote Selen. Beim Erhitzen an der Luft wandelt es sich allerdings in die stabilere Modifikation, das schwarze Selen um, welches aus Selenketten aufgebaut ist.

Nachdem im Aufbau und auch in vielen Reaktionen Analogien zwischen dem Schwefel und dem roten Selen bestehen, so sollte Zinntetraphenyl auch in der Lage sein, mit ihm eine gleichartige Reaktion einzugehen, und zwar folgender Art:

$$SnR_4 + Se \longrightarrow R_3Sn\text{-}Se\text{-}R \quad (63)$$

$$R_3Sn\text{-}Se\text{-}R + Se \longrightarrow R_2Sn\text{-}(SeR)_2 \quad (64)$$

$$R_2Sn\text{-}(SeR)_2 \longrightarrow [R_2SnSe] + R_2Se \quad (65)$$

Als Endprodukt entsteht in diesem Reaktionsschema ein Diphenylzinnselen.

Organozinnselenide, die man durch Umsetzen von Organozinnhalogeniden mit Selenwasserstoff oder wasserfreiem Natriumselenid erhält, beschreiben bereits M. SCHMIDT und H. RUF [45,46] sowie R. K. INGHAM, S. D. ROSENBERG und H. GILMAN [47] und A. TCHAKIRIAN und P. BERRILLARD [48]. Diese Organozinnselenide stellen ähnlich wie die Organozinnsulfide sehr stabile Verbindungen dar.

Das erwartete Endprodukt der Reaktion zwischen Zinntetraphenyl und rotem Selen, ein trimeres Diphenylzinnselenid, wird bereits in der Patentliteratur erwähnt [7]. Ein Verfahren zu seiner Darstellung wird allerdings ebenso wenig angegeben, wie seine Eigenschaften beschrieben.

2.3.2. Umsetzung von Zinntetraphenyl mit Selen

Zinntetraphenyl wurde mit zwei Äquivalenten rotem Selen verrieben und in einem dickwandigen Jenaer Glasrohr unter Vacuum abgeschmolzen (Versuch 17). Dieses Glasrohr wurde dann 60 Stunden in einem elektrischen Ofen auf 210°C erhitzt. Nach dem Abkühlen hatte sich der Inhalt in eine gelbe Flüssigkeit verwandelt, in der noch einzelne weiße und schwarze Kristalle schwammen.

Beim Aufarbeiten konnten neben nicht umgesetztem Zinntetraphenyl und entstandenen schwarzen Selen farblose Kristalle isoliert werden, die nach dem Umkristallisieren aus Äthanol einen Schmelzpunkt von 87-88°C hatten. Sie erwiesen sich als Triphenylzinnselenophenol

$$(C_6H_5)_3Sn\text{-}Se\text{-}(C_6H_5).$$

Die Verbindung war gegen Wasser und Sauerstoff beständig und zersetzte sich erst oberhalb 220°C unter Bildung von Diphenylselen. Sie war in Benzol, Methylenchlorid und Dimethylformamid leicht löslich. In Äther und Tetrahydrofuran löste sie sich nicht.

Mit der Darstellung dieses Triphenylzinnselenophenols nach folgender Gleichung:

$$R_4Sn + Se \longrightarrow R_3Sn\text{-}Se\text{-}R \quad (66)$$

ist der erste Schritt des aufgestellten nucleophilen Abbaumechanismus von

Schwefelketten nach den Gleichungen (7) bis (11) für den homologen Fall des Abbaus einer Selenkette bewiesen. Triphenylzinnselenophenol stellt demnach eine Verbindung dar, die so stabil ist, daß in Gegenwart überschüssigen Selens keine weitere Zinn/Kohlenstoff-Bindung mehr gespaltet wird.

Um den Abbaumechanismus über die Stufe des Triphenylzinnselenophenols weiterzuführen, etwa zur Bildung eines Diphenylzinnbisselenophenols oder des trimeren Diphenylzinnselenids, wurde Zinntetraphenyl mit 3 Äquivalenten schwarzen Selens (nachdem sich gezeigt hatte, daß schwarzes Selen ebenso gut reagiert, wie rotes), wie in Versuch 17 beschrieben, in einem Glasrohr eingeschmolzen. Das Bombenrohr wurde dann sechs Stunden in einem elektrischen Ofen auf 240°C erhitzt (Versuch 18).

Nach dem Abkühlen zeigte das Glasrohr einen starken Zinnspiegel. Beim Aufarbeiten konnten keinerlei zinnorganische Verbindungen mehr gefunden werden. Neben metallischem Zinn waren große Mengen Diphenylselen und Diphenyldiselen gebildet worden.

$$SnR_4 + 3\,Se \longrightarrow Sn + R_2Se + R_2Se_2. \qquad (67)$$

Die im Verlauf der Reaktion gebildete Organozinnselenverbindung hatte sich unter Abscheidung von metallischem Zinn und Organoseleniden zersetzt.

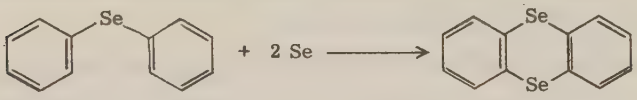
Im Versuch 19 erhitzten wir nun nochmals Zinntetraphenyl mit zwei Äquivalenten Selen im evacuierten Einschlußrohr 8 Stunden auf 270-310°C. Nach dem Erkalten war das Rohr innen völlig mit metallischem Zinn verspiegelt.

Beim Öffnen des Rohres war Geruch nach Selenwasserstoff festzustellen. Der Inhalt wurde durch Lösen in Benzol aufgearbeitet. Diphenylselen, Diphenyldiselen und in Benzol sehr schlecht lösliche Kristalle konnten als erstes identifiziert werden. Die Kristalle hatten einen schmierenden Schmelzpunkt von 190-200°C. Bei der Analyse konnte Selen, Zinn und Phenylgruppen festgestellt werden. Im Infrarotspektrum zeigte sich aber keine Zinn-Selen-Bande. Auf ihre Zusammensetzung wird später noch eingegangen.

Aus der Lösung konnte eine sehr geringe Menge gelblicher Kristalle isoliert werden, die nach Umkristallisation aus Eisessig bei 180-181°C schmolzen und sich als Selenanthren erwiesen.

Unter dem Einfluß der hohen Temperatur entreißt ein Selenatom den beiden Phenylresten eines Diphenylselens in ortho-Stellung zum Selen je einen Wasserstoff

unter Bildung von Selenwasserstoff. Die beiden freien Valenzen werden unter Bildung von Selenanthren von einem neuen Selenatom besetzt:



(68)

Es ist allerdings zu bemerken, daß diese Reaktion nur in geringem Maße stattfinden muß, denn auch in Nacharbeitungen konnten immer nur geringe Mengen an Selenanthren gefunden werden. Nachdem kein Diphenyl gefunden wurde, muß der Hauptteil der Phenylreste des eingesetzten Zinntetraphenyls mit dem Selen eine andere unbekannte Verbindung eingehen. Ihre Isolierung aus dem oben erwähnten Kristallgemisch war jedoch nicht möglich.

2.3.3. Umsetzung von Organozinnseleniden mit Selen

Wie die Versuche 17-19 zeigen, ist es nicht möglich, durch Umsetzen von Zinntetraphenyl mit Selen trimeres Diphenylzinnselenid zu erhalten. Die Spaltung des Zinntetraphenyls bleibt bei niedrigen Temperaturen auf der Stufe des Triphenylzinnselenophenols stehen, bei höheren Temperaturen als 210°C zerfällt dieses unter Zinnspiegelabscheidung.

Deshalb sollte versucht werden, ob Verbindungen, die schon Zinn an Selen gebunden enthalten, bei der Umsetzung mit weiterem Selen ein Diphenylzinnselenid bilden werden.

Als erstes wurde Triphenylzinnselenophenol mit einem Äquivalent rotem Selen in einem Kolben am Hochvacuum sechs Stunden unter magnetischem Rühren auf 200-210°C erhitzt. Schon bald war ein destillieren von Diphenylselen zu bemerken, während sich die Reaktionsmischung schwarz färbte. Beim Aufarbeiten durch Lösen in Benzol und Destillieren der Lösung konnte nur Diphenylselen gefunden werden, Im Rückstand befand sich schwarzes Selen und Zinnselenid (Versuch 20). Trimeres Diphenylzinnselen als nächste Stufe einer Abspaltung von Phenylgruppen durch Selen konnte nicht gefunden werden.

In Versuch 22 wurde Hexaphenyldizinnselenid, dargestellt nach M. SCHMIDT und H. RUF [45] (Versuch 21) mit 2 Äquivalenten rotem Selen in der gleichen Versuchsanordnung, wie in Versuch 20 eine Stunde auf 190-210°C erhitzt. Nachdem schon nach kurzer Zeit viel Diphenylselenid rückflußkochte, wurde die Reaktions-

mischung in Benzol aufgenommen und von ungelösten gelblichen Kristallen abgesaugt. Aus der Lösung konnte bei der Destillation nur Diphenylselenid gewonnen werden. Die gelblichen Kristalle, die oberhalb 230°C unter Zersetzung schmolzen, enthielten Zinn, Selen und Phenylreste. Bei der quantitativen Analyse erwiesen sie sich als ein phenylgruppenhaltiges Zinnselenid, mit der ungefähren Zusammensetzung: $(C_6H_5)_{1,3}SnSe_{0,9}$.
Das rote Selen hatte also vom Hexaphenyldizinnselenid weitere Phenylgruppen abgespalten. Allerdings entstand ein polymeres Phenylzinnselenid und kein trimeres Diphenylzinnselenid.

2.3.4. Über die Bildung von Selentetraphenyl

Bei der Umsetzung von Zinntetraphenyl mit schwarzem Selen im Einschlußrohr bei 270-310°C (Versuch 19) konnte eine farblose Kristallmasse erhalten werden, deren genaue Zusammensetzung nicht zu ermitteln war.

Im Versuch 18 konnte gezeigt werden, daß bei einer Umsetzung von Zinntetraphenyl mit Selen oberhalb 240°C metallisches Zinn, Diphenylselen und Diphenyldiselen in der Reaktionsmischung nebeneinander vorliegen, Durch Reaktion dieser Partner, oder durch Zersetzung eines von ihnen, muß wohl die unbekannte Substanz gebildet werden. Zur Ergründung dieser Bildung sollte nun als erstes die thermische Stabilität von Diphenylselen und Diphenyldiselen untersucht werden.

Diphenylselen zeigte beim Erhitzen im Einschlußrohr unter Vacuum auf 310°C keine Umwandlung. Es konnte nach 6stündigem Erhitzen unverändert wiedergewonnen werden.

Diphenyldiselen wurde zuerst im Jahre 1897 von F.KRAFFT und R.E.LYONS [49] durch Umsetzen von Diphenylselen mit elementarem Selen dargestellt. Die beiden Autoren berichten, daß bei der Destillation ab 202°C bereits eine teilweise Zersetzung in Diphenylselen und Selen einsetzt. Trotzdem gelang es ihnen aber, den größten Teil bei 240-250°C zu destillieren.

Beim Erhitzen im Einschlußrohr auf 270-310°C konnten wir ebenfalls eine Zersetzungsreaktion beobachten (Versuch 23). Neben geringen Spuren von Diphenylselen war sehr viel schwarzes Selen und eine beträchtliche Menge weißer Kristalle entstanden. Diese Kristalle wurden in Benzol umkristallisiert und schmolzen bei 224-225°C. C-H-Analyse und Molekulargewichtsbestimmung kyroskopisch in Benzol ergaben eine Zusammensetzung: $C_{24}H_{20}Se$. Es handelte sich

demnach um Selentetraphenyl, entstanden nach folgender Gleichung:

$$2\ (C_6H_5)_2Se_2 \longrightarrow Se(C_6H_5)_4 + 3\ Se \qquad (69)$$

Versuche zur Darstellung des bisher unbekannten Selentetraphenyls unternahm bereits WITTIG [50]. Doch die Umsetzung von Selentetrachlorid mit Phenylmagnesiumbromid führte nicht zum Ziel. Es war kein Selentetraphenyl zu erhalten.

Zum Strukturbeweis wurde das erhaltene Produkt 4 Stunden in 1.2-Dibromäthan mit 8 Äquivalenten Brom gekocht (Versuch 24). Als Bromierungsprodukt war Brombenzol nachzuweisen.

Auch infrarotspektroskopische Untersuchungen führten zu dem Ziel, daß es sich bei den im Versuch 23 erhaltenen Kristallen um Selentetraphenyl handeln muß. Die Aufnahme im Kochsalzbereich zwischen 7 und 15 u zeigen die gleichen, dem Phenylrest zuzuschreibenden Banden, wie die Spektren von Zinntetraphenyl und Bleitetraphenyl. Für den Fall, daß ein Di-Biphenylselen vorliegen würde, müßten die charakteristischen Banden der Biphenylgruppe zu finden sein.

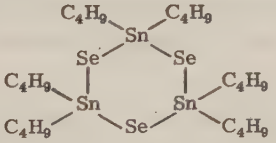
Dieses erstmals dargestellte Selentetraphenyl stellt demnach eine äußerst stabile Substanz dar. Sie verhält sich ähnlich, wie die Tetraphenylverbindungen von Silicium, Germanium, Zinn und Blei, indem sie nahezu den gleichen Schmelzpunkt von 224-225^{0}C besitzt, und sich auch im Verhalten gegenüber Lösungsmitteln den vorgenannten Verbindungen angleicht. So löst es sich leicht in siedendem Benzol, aus dem es sich sehr schön umkristallisieren läßt, schwer dagegen in allen anderen bekannten Lösungsmitteln. Am erstaunlichsten ist seine hohe Temperaturbeständigkeit, die aus seiner Bildungstemperatur von 270-310^{0}C hervorgeht.

Bei den unbekannten farblosen Kristallen aus Versuch 19 handelt es sich wohl um eine Mischung aus Zinntetraphenyl und gebildetem Selentetraphenyl. Diese beiden Verbindungen sind durch kein Lösungsmittel voneinander zu trennen.

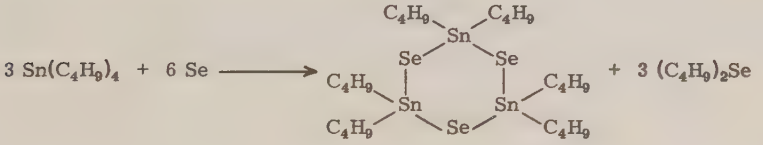
2.3.5. Umsetzung von Zinntetrabutyl mit Selen

Zinntetrabutyl wurde in einem Kolben unter Feuchtigkeitsausschluß unter magnetischem Rühren mit zwei Äquivalenten schwarzem Selen mit Hilfe eines Paraffinölbades erhitzt (Versuch 25). Die Mischung färbte sich zusehends dunkler. Nach 16stündigem Rühren bei 190-210^{0}C hatte sich ein großer Teil des Selens aufgelöst. Daneben war ein äußerst unangenehmer, stark anhaftender Geruch entstanden.

Die Reaktionsmischung wurde dann aus dem Reaktionskolben heraus über eine kurze Vacuummantelkolonne destilliert. Bei 38-40°C/1 Torr destillierte das erstmals dargestellte Di-n-Butylselen als farblose Flüssigkeit. Zwischen 86 und 90°C/4 Torr wurde Dibutyldiselen erhalten. Als letzte Fraktion siedete von 136-139°C/4 Torr nicht umgesetztes Tetrabutylzinn. Beim weiteren Erhitzen begann oberhalb 215°C wieder Dibutylselen zu destillieren. In der Reaktionsmischung fand eine Zersetzung statt. Deshalb wurde der Rückstand in Benzol aufgenommen und von ungelöstem Selen abgesaugt. Aus der Lösung wurde das Benzol abgezogen. Nach 20stündigem Erhitzen des dann verbliebenen Rückstandes am Hochvacuum auf 150°C wurden von dem resultierenden gelben hochviskosen Öl Analysen angefertigt. Es handelte sich um das gesuchte trimere Dibutylzinnselenid



gebildet nach folgender Gleichung:



(70)

Damit war es uns gelungen, durch Umsetzen von Zinntetrabutyl mit Selen einen zinn- und selenhaltigen Sechsring dazustellen. Die dem trimeren Dibutylzinnsulfid analoge Verbindung stellt ein gelbes hochviskoses Öl dar, welches gegen Luft und Wasser beständig ist. Erst beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird die Verbindung unter Selenabscheidung zersetzt. Beim Erhitzen über 215°C zerfällt es unter Bildung von Dibutylselen.

Eine Reinigung durch Destillation ist leider nicht möglich. Auch im Vacuum einer Quecksilberpumpe siedet es nicht unter seinem Zersetzungspunkt.

Seine unangenehmste Eigenschaft ist der lange anhaftende, schon in geringster Verdünnung bemerkbare, ekelerregende Geruch.

2.3.6. Infrarotspektren

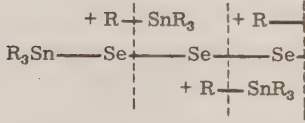
Vom Hexaphenyldizinnselenid, vom Triphenylzinnselenophenol, vom trimeren Dibutylzinnselenid und von dem polymeren Phenylzinnselenid aus Versuch 22 wurden die Infrarotspektren im Cäsiumbromidbereich zwischen 13.5 und 40 μ vermessen. In allen diesen Spektren erkennt man eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Absorptionsbande bei 37 μ. Sie wird wohl der Zinn/Selen-Bindung zuzuordnen sein.

2.3.7. Zusammenfassung

Sowohl das aus hochmolekularen Ketten aufgebaute schwarze, wie auch das aus Achtringen bestehende rote Selen vermögen bei Temperaturen über 190°C zinnorganische Verbindungen zu spalten. In ähnlicher Weise, wie beim Abbau von Schwefelketten durch Zinntetraphenyl werden Zinn/Kohlenstoff-Bindungen gespalten, wobei es zur Bildung verschiedener interessanter neuer Verbindungen kommt.

Im elementaren Selen liegen oberhalb 190°C neben den hochmolekularen Ketten der schwarzen Modifikation einige kürzere polare Selenketten vor, die an einem Ende eine Elektronenlücke, am anderen ein freies Elektronenpaar tragen. Dadurch wird eine Zinn/Kohlenstoff-Bindung im Zinntetraphenyl so stark polarisiert, daß es zur Ablösung eines Phenylanions kommt. Es bildet sich über die Stufe von Triphenylzinnpolyselanen das Triphenylzinnselenophenol:

$$SnR_4 + {}^{\ominus}|Se\text{-}Se_x\text{-}Se^{\oplus} \longrightarrow R_3Sn\text{-}Se\text{-}Se_x\text{-}Se\text{-}R \qquad (71)$$

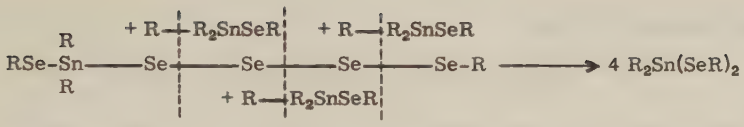


$$\longrightarrow 4\ R_3SnSeR \qquad (72)$$

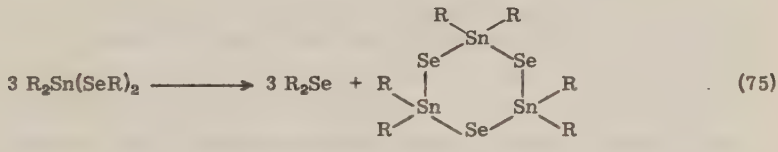
Diese Stufe kann bei der Umsetzung von Zinntetraphenyl mit Selen bei 190-210°C im Einschlußrohr als stabile Endstufe gefaßt werden.

Im weiteren Verlauf der Reaktion spaltet eine neue polare Selenkette des Triorganylzinnselenan unter Bildung des Diorganylzinnbisselenans:

$$R_3Sn\text{-}Se\text{-}R + {}^{\ominus}|Se\text{-}Se_x\text{-}Se^{\oplus} \longrightarrow RSe\text{-}\underset{R}{\overset{R}{Sn}}\text{-}Se\text{-}Se_x\text{-}Se\text{-}R \qquad (73)$$



Dieses ist bei der herrschenden Reaktionstemperatur von 190-210°C unbeständig und zerfällt in Diphenylselen und trimeres Diorganylzinnselen:



Diese Verbindung kann bei der Umsetzung von Zinntetrabutyl mit Selen bei 190°C als trimeres Dibutylzinnselen gefaßt werden.

Bei Umsetzungstemperaturen über 210°C zerfallen diese Organozinnselenide unter Abscheidung von metallischem Zinn. Bei 240°C entsteht daneben vorwiegend Diphenyldiselen bei der Umsetzung von Zinntetraphenyl mit Selen im Einschlußrohr.

Wird die Reaktionsmischung über 270°C hinaus erhitzt, so zerfällt auch dieses gebildete Diphenyldiselen und man erhält Tetraphenylselen als beständige Verbindung. Daneben findet man etwas Selenanthren und Selenwasserstoff.

Auch Organozinnselenide, wie etwa Hexaphenyldizinnselen können von elementarem Selen weiter gespaltet werden. Hierbei entstehen polymere Phenylzinnselenide verschiedener Zusammensetzung. Als Endstufe entstehen bei höheren Temperaturen wieder Zinnselenide, analog zum Zinnsulfid bei der Umsetzung von Zinntetraphenyl mit Schwefel.

2.4. Umsetzung von Zinntetraphenyl mit Tellur

2.4.1. Allgemeines

Neben einer metallischen Modifikation kennt man beim Tellur keine dem gelben Schwefel und roten Selen analoge, die aus Tellur-Achtringen aufgebaut ist.

Nachdem aber nicht nur das rote Selen, sondern auch die schwarze Modifikation in der Lage war, mit Zinntetraphenyl in der gleichen Weise zu reagieren, so sollte auch metallisches Tellur mit Zinntetraphenyl nach folgendem Reaktions-

schema umzusetzen sein:

$$SnR_4 + Te \longrightarrow R_3Sn\text{-}Te\text{-}R \quad (76)$$

$$R_3Sn\text{-}Te\text{-}R + Te \longrightarrow R_2Sn\text{-}(TeR)_2 \quad (77)$$

$$R_2Sn\text{-}(TeR)_2 \longrightarrow [R_2SnTe] + R_2Te \quad (78)$$

Endprodukt dieser Reaktionskette ist ein trimeres Diphenylzinntellur. Diese Verbindung wird bereits in der Patentliteratur erwähnt [7]. Allerdings wird nur seine Verwendung als Stabilisator für Polyvinylchlorid angeführt. Ein Verfahren zu seiner Darstellung wird nicht beschrieben. Auch Eigenschaften sind keine bekannt. Weitere Arbeiten über Organozinntelluride sind nicht bekannt.

2.4.2. Umsetzung von Zinntetraphenyl mit Tellur

Zinntetraphenyl wurde mit zwei Äquivalenten Tellur in ein Jenaer Glasrohr unter Vacuum eingeschmolzen (Versuch 26). Dieses Einschlußrohr wurde anschließend 80 Stunden in einem elektrischen Ofen auf 210°C erhitzt. Nach dem Abkühlen war neben dem eingesetzten Tellur alles Zinntetraphenyl wieder auskristallisiert. Lediglich eine schwache Rotfärbung zeigte an, daß eine geringe Umsetzung stattgefunden hatte. Es war etwas Diphenyltellur entstanden. Die Reaktion zwischen Zinntetraphenyl und Tellur war in der erwarteten Weise demnach im Prinzip möglich.

Um eine stärkere Umsetzung zu erzielen, wurde deshalb das gleiche Einschlußrohr nochmals 80 Stunden auf 240°C erhitzt. Diesmal war nach Beendigung der Reaktion eine beträchtliche Menge eines roten Öls entstanden. Der Inhalt des Bombenrohres wurde in Benzol aufgenommen und von ungelöstem Tellur und Zinntetraphenyl abgesaugt. Aus der roten Lösung konnte nach dem Abziehen des Benzols Diphenyltellur abdestilliert werden. Als Rückstand verblieb ein braunes Harz, welches beim Versetzen mit Äther bräunliche Kristalle ergab, die sich schon nach kurzer Zeit unter Abscheidung von Tellur zersetzten. Analysen und Schmelzpunktbestimmung waren nicht möglich. Die Zersetzung begann sowohl unter Lösungsmitteln, wie auch beim Absaugen auf einer Fritte im Vacuum und unter Stickstoff schon nach kurzer Zeit.

Auch Tellur war demnach in der Lage, Zinntetraphenyl unter Bildung von Diphenyltellur zu spalten. Die zersetzlichen Kristalle deuten darauf hin, daß auch Organozinntelluride in dieser Reaktion entstehen. Die Umsetzung verläuft etwa

nach folgender Gleichung:

$$R_4Sn + 2\ Te \longrightarrow R_2Te + [R_2SnTe] \qquad (79)$$

Um die Existenzfähigkeit von Organozinntelluriden überhaupt zu untersuchen, soll deshalb in einem weiteren Versuch die Umsetzung von Natriumtellurid mit Diphenylzinndichlorid, die zum Diphenylzinntellurid führt, untersucht werden.

2.4.3. Versuche zur Darstellung von trimerem Diphenylzinntellur

2.4.3.1. Darstellung der Ausgangsprodukte

Die zur Darstellung von Diphenylzinntellur benötigten Verbindungen Natriumtellurid und Diphenylzinndichlorid wurden auf folgenden Wegen gewonnen:

Natriumtellurid erhält man durch Umsetzen von Natrium mit Tellur [51]. Nach C.HUGOT [52], A.KRAUS und C.Y.CHIU [53], löst man eine bekannte Menge Natrium in flüssigem Ammoniak. Dazu gibt man portionsweise die nötige Menge an Tellur (Versuch 27). Am Ende der Reaktion erfolgt ein Farbumschlag von Blau nach Gelb. Anschließend wird der Ammoniak abdestilliert. Es verbleibt Natriumtellurid als amorphes, blaßgelbes Pulver, welches an der Luft sehr rasch zerfließt und sich infolge seiner Oxydationsempfindlichkeit sehr rasch unter Abscheidung von Tellur zersetzt.

Diphenylzinndichlorid erhält man nach K.A.KOCHESKOW [54] durch Konproportionieren von Zinntetraphenyl mit Zinntetrachlorid (Versuch 28).

$$SnCl_4 + Sn(C_6H_5)_4 \longrightarrow 2\ (C_6H_5)_2SnCl_2 \qquad (80)$$

Hierzu gibt man Zinntetrachlorid und Zinntetraphenyl im gleichen Molverhältnis in ein Bombenrohr, verschließt dieses und erhitzt es 2 Stunden auf 220°C. Zur Reinigung wird das erhaltene Diphenylzinndichlorid aus Petroläther umkristallisiert.

2.4.3.2. Umsetzung von Diphenylzinndichlorid mit Natriumtellurid

In Versuch 29 wurde etwas Natriumtellurid unter Stickstoff in Äther aufgeschlämmt. Unter magnetischem Rühren wurden anschließend äquimolare Mengen von Diphenylzinndichlorid, gelöst in Äther, zugetropft. Die Reaktionsmischung war mit CO_2/Methanol auf -30°C gekühlt. Es war keine Umsetzung festzustellen. Beim langsamen Auftauen, unter andauerndem Rühren setzte bei +5 bis +10°C

plötzlich unter Dunkelfärbung die Reaktion ein. Nach Abziehen des Äthers verblieb ein dunkler Rückstand, der sich schon nach kurzer Zeit unter Tellurabscheidung zersetzte.

Diphenylzinntellur, welches sich nach folgender Gleichung gebildet hatte, zersetzte sich sofort wieder unter Abscheidung von Tellur.

$$(C_6H_5)_2SnCl_2 + Na_2Te \longrightarrow 2\ NaCl + \{(C_6H_5)_2SnTe\} \qquad (81)$$

Organozinntelluride sind oberhalb 10°C demnach nicht beständig.

2.4.4. Umsetzung von Zinntetraphenyl mit Tellur bei 310°C

Wir setzten im Versuch 30 Zinntetraphenyl mit zwei Äquivalenten Tellur im Bombenrohr unter Vacuum 8 Stunden bei 270-310°C um. Nach dem Abkühlen war das Rohr innen vollständig mit einem Zinnspiegel überzogen. Nach dem Öffnen war starker Geruch nach Benzol festzustellen.

Dieses überraschende Ergebnis, daß bei der Umsetzung von Zinntetraphenyl mit Tellur Benzol entstanden war, bestätigte sich beim Aufarbeiten des Reaktionsproduktes. Es konnte eine beträchtliche Menge Benzol bei 78-80°C/ 760 Torr abdestilliert werden. Der Rückstand wurde anschließend wieder in Benzol aufgenommen und von ungelöstem Zinn und Tellur abgesaugt. Aus der benzolischen Lösung kristallisierten beim Erkalten gelbliche Kristalle. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol konnten sie farblos erhalten werden. Sie schmolzen bei 224°C. Der qualitativen Analyse nach, enthielten sie kein Zinn, sondern nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Tellur. Es war demnach kein unumgesetztes Zinntetraphenyl. Nach quantitativen Analysen hatten sie eine Zusammensetzung $C_{24}H_{20}Te$, also Tellurtetraphenyl.

Seine Bildung mag analog zur Bildung des Selentetraphenyls aus Diphenyldiselen etwa nach folgender Gleichung, aus im Verlauf der Reaktion entstandenem Diphenylditellur erfolgt sein:

$$2\ (C_6H_5)_2Te_2 \longrightarrow Te(C_6H_5)_4 + Te \qquad (82)$$

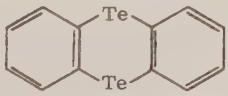
Zum Strukturbeweis wurdes dieses Tellurtetraphenyl in 1.2-Dibromäthan mit 8 Äquivalenten Brom 2 Stunden rückflußgekocht (Versuch 31). Aus dem Reaktionskolben konnte als phenylgruppenhaltige Verbindung nur Brombenzol isoliert werden.

$$Te(C_6H_5)_4 + 4\ Br_2 \longrightarrow 4\ (C_6H_5)Br + TeBr_4 \qquad (83)$$

Dieses gefundene Tellurtetraphenyl kristallisiert aus Benzol in farblosen Nadeln, die gegen Wasser und Luft beständig sind. Es schmilzt unzersetzt bei 224-225°C und zeigt die gleichen Eigenschaften wie die Tetraphenylverbindungen von Selen, Zinn, Blei und Germanium.

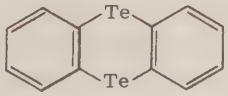
Damit war zwar ein neues Reaktionsprodukt aus der Umsetzung von Zinntetraphenyl mit Tellur bei 270°C gefunden, doch es war noch nicht geklärt worden, wie es zur Bildung von Benzol gekommen war. Denn nachdem im Reaktionsraum nur die beiden Umsetzungspartner Zinntetraphenyl und Benzol unter Sauerstoff- und Wasserausschluß vorlagen, mußten sich die Phenylrest, die im Verlauf der Reaktion zu Benzol wurden, ein Wasserstoffatom von einem anderen Phenylrest besorgen. Dann mußte allerdings noch eine weitere Verbindung entstanden sein, die wasserstoffärmere Kohlenstoffringe besaß.

Auf der Suche nach dieser Verbindung wurde die benzolische Lösung aus Versuch 30, aus der das Tellurtetraphenyl auskristallisiert war, langsam eingeengt. Als Rückstand verblieben gelblich-braune Kristalle, die bei 188°C ohne Zersetzung schmolzen. Sie enthielten Kohlenstoff, Wasserstoff und Tellur und ergaben beim Lösen in konzentrierter Schwefelsäure eine schöne rotviolette Färbung. Nach dem umkristallisieren aus Eisessig wurden sie analysiert. Das Ergebnis entsprach einer Zusammensetzung von $C_{12}H_8Te_2$, also ein dem Thianthren und Selenanthren analoges Telluranthren.



Die Verbindung ist gegen Luft und Wasser äußerst beständig. Sie schmilzt unzersetzt bei 188-190°C. Sie löst sich leicht in Benzol, Methylenchlorid und Dimethylformamid. Aus Benzol/Äthanol oder aus Eisessig kann sie umkristallisiert werden. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit rotvioletter Farbe.

Telluranthren war in der Reaktion von Zinntetraphenyl mit Tellur nach folgender Bruttogleichung entstanden:

$$Sn(C_6H_5)_4 + 2\ Te \longrightarrow Sn + 2\ C_6H_6 +$$ 

(84)

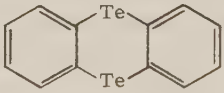
Bereits F. KRAFFT und R.E. LYONS [49] stellten fest, daß sich Diphenyltellur beim Erhitzen auf 312-320°C zersetzt. Die beiden Autoren konnten als Zersetzungsprodukte Benzol und einen hellen Kristallbrei isolieren. Dieser nicht weiteruntersuchte Kristallbrei wird wohl das von uns identifizierte Telluranthren gewesen sein.

Zur Klärung des Bildungsmechanismus wurde in Versuch 32 die Untersuchung von KRAFFT und LYONS nachgearbeitet. Wir fanden, daß sich beim Erhitzen von Diphenyltellur im Einschlußrohr auf 310°C neben Benzol und in schönen länglichen Nadeln kristallisiertem Tellur weiße Kristalle bildeten. Aus diesen Kristallen konnte durch Destillation im Vacuum Diphenyl abgetrennt werden. Als Rückstand verblieb wiederum Telluranthren.

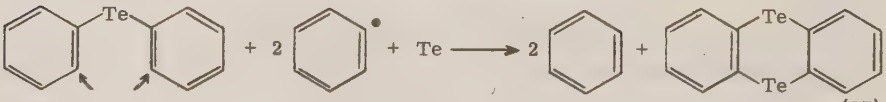
Die bereits von KRAFFT und LYONS festgestellte Zersetzung des Diphenyltellurs verläuft also in zwei Richtungen. Einmal unter Bildung von Tellur und Diphenyl:

$$(C_6H_5)_2Te \longrightarrow C_6H_5\text{-}C_6H_5 + Te \qquad (85)$$

und weiterhin unter Bildung von Telluranthren und Benzol:

$$2\ (C_6H_5)_2Te \longrightarrow 2\ C_6H_6 + \text{  } \qquad (86)$$

Ursache für beide Fälle wird ein radikalischer Zerfall von Diphenyltellur in Tellur und 2 Phenylradikale sein. Im Fall 1 vereinigen sich die beiden Phenylradikale unter Bildung von Diphenyl, im Fall 2 greifen 2 Phenylradikale ein weiteres Diphenyltellur in Ortho-Stellung zum Tellur an beiden Benzolkernen an. Sie entreißen dem Diphenyltellur zwei Wasserstoffatome und bilden zwei Benzolmoleküle. Das neugebildete Doppelradikal wird durch Aufnahme eines Telluratoms und Ausbildung von Telluranthren stabilisiert.



(87)

In gleicher Weise wird sich Telluranthren bei der Umsetzung von Zinntetraphenyl und Tellur bei 270-310°C bilden.

2.4.5. Zusammenfassung

Ebenso wie Schwefel und Selen vermag elementares Tellur beim Erhitzen Zinntetraphenyl zu spalten unter Bildung verschiedener Verbindungen. Organozinntelluride, wie Triphenylzinntellurophenol oder trimeres Diphenylzinntellurid, die nach den beim Schwefel und Selen diskutierten Mechanismen entstehen sollten, können nicht isoliert werden. Diese Verbindungen sind infolge der zu geringen Elektronegativität des Tellurs instabil und zerfallen sofort nach ihrer Entstehung unter Bildung von Diphenyltellur und metallischem Zinn.

Erhitzt man Zinntetraphenyl mit Tellur auf Temperaturen öberhalb 270°C, so erhält man in einer interessanten Reaktion Tellurtetraphenyl und das bisher unbekannte Telluranthren neben Zinn und Benzol. Die Bildung dieser Produkte ist eine Folge der in diesem Temperaturbereich einsetzenden Zersetzung des bis dahin bereits gebildeten Diphenyltellur und Diphenylditellur.

2.5. Umsetzung von Organozinnhalogeniden mit Schwefel

2.5.1. Allgemeines

Tauscht man in den Zinntetraorganylen schrittweise die organischen Reste gegen Halogenatome aus, so erhält man die Organozinnhalogenide R_3SnX, R_2SnX_2 und $RSnX_3$ (X = F, Cl, Br, J). Diese Verbindungen sind schon lange bekannt. Sie stellen ebenso wie die Tetraorganylverbindungen sehr stabile Körper dar, die an Luft beständig sind. Von Wasser werden sie teilweise sofort, teilweise erst beim Kochen hydrolysiert. Die Zinn/Halogen-Bindung hat schon bei einigen Verbindungen bevorzugt den Charakter einer Ionenbindung angenommen. So ist das Trimethylchlorstannan schon als Salz folgender Struktur aufzufassen: $(CH_3)_3Sn^+Cl^-$.

Es war nun die Frage zu klären, ob bei einer Umsetzung dieser Organozinnhalogenide mit Schwefel dieser die Zinn/Halogen-Bindung lösen würde unter Bildung von Schwefelhalogeniden, oder ob es zu einem gleichartigen Abbau der Schwefelketten durch Phenylanionen kommt, wie bei den Tetraorganylen des Zinns.

2.5.2. Umsetzung von Phenylzinnhalogeniden mit Schwefel

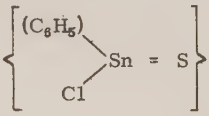
2.5.2.1. Umsetzung von Triphenylzinnchlorid mit Schwefel

Um als erstes das Verhalten von Triphenylzinnchlorid beim Erhitzen mit Schwefel zu untersuchen, schmolzen wir eine Mischung von Triphenylzinnchlorid mit zwei Äquivalenten Schwefel in einem Jenaer Glasrohr unter Vacuum ab (Versuch 33). Wir erhitzten das Bombenrohr fünf Stunden in einem elektrischen Ofen auf 190°C.

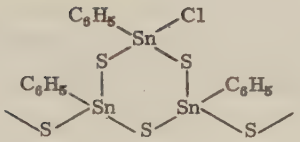
Nach dem Abkühlen zeigte sich, daß der Inhalt unter Bildung eines gelbbraunen Öles reagiert hatte. Das gesamte Reaktionsprodukt wurde in Benzol aufgenommen und von geringen Spuren gebildeten Zinnsulfids abgesaugt. Aus der klaren benzolischen Lösung wurde das Benzol abgezogen. Es hinterblieb ein dunkelbraunes Öl, das stark nach Phenylsulfiden roch. Ein Geruch nach Schwefelchloriden war nicht festzustellen.

Dieser Rückstand wurde der fraktionierten Destillation unterworfen. Bei einer Ölbadtemperatur von 190°C gelang es, am Hochvacuum Diphenylsulfid und Diphenyldisulfid herauszudestillieren. Im Destillationskolben verblieb ein schwarzbraunes Öl, das nach dem Abkühlen harzartig erstarrte.

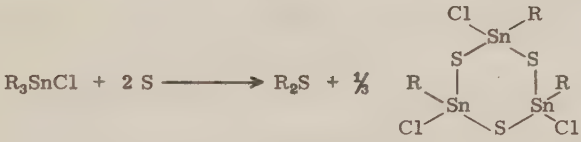
Durch Anreiben mit Äther gelang es uns, daraus bräunliche Kristalle zu erhalten. Diese lösten sich in Benzol und schmolzen bei 202°C. Eine sofort durchgeführte Analyse auf Chlor sowie eine Bestimmung des Schwefelgehaltes nach einem Aufschluß mit Natriumperoxid ließen darauf schließen, daß es sich um ein Phenylchlorzinnsulfid handelte.



Weitere Bestimmungen ließen sich nicht durchführen, denn schon nach kurzer Zeit färbte sich das Produkt braun. Es war in Benzol nicht mehr löslich. Erneute Analysen ergaben ein hochmolekulares Produkt, welches noch Zinn, Schwefel, Chlor und Phenylgruppen enthielt. Seine Zusammensetzung errechnete sich zu $(C_6H_5)_3Sn_3S_4Cl$. Das ergibt einen Zinn-Schwefel-Sechsring, in dem jedes Zinnatom noch eine Phenylgruppe trägt. Die noch freien Valenzen an den drei Zinnatomen werden von einem Chloratom und von zwei Schwefelbrücken besetzt. Es ergibt sich somit folgendes Bild:



Dieser Versuch zeigt, daß es bei der Umsetzung von Triphenylzinnchlorid mit Schwefel nicht zu einer anionischen Ablösung von Chlor unter Bildung von Schwefelchloriden kommt. Schwefel vermag als polares Lösungsmittel auch vom Triphenylzinnchlorid ein Phenylanion abzulösen und damit einen Schwefelabbau einzuleiten. Die Reaktion verläuft nach folgender Bruttogleichung:



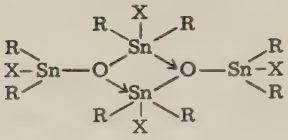
Das gebildete trimere Phenylchlorzinnsulfid ist instabil. Es polymerisiert sich zu einem hochmolekularen Produkt mit der oben angegebenen Zusammensetzung.

Um die Zersetzung des zuerst gebildeten Phenylchlorzinnsulfids zu vermeiden, wollten wir das Umsetzungsprodukt sofort nach seiner Entstehung hydrolysieren. Aus der Struktur des Hydrolyseproduktes kann man dann vielleicht auf die genaue Struktur des Umsetzungsproduktes zurückschließen.

In Versuch 34 wurde deshalb Versuch 33 nachgearbeitet bis zur Destillation der Phenylsulfide aus der Reaktionsmischung. Das dann erhaltene schwarzbraune Öl wurde nun sofort fünf Stunden mit verdünnter Salpetersäure gekocht. Wir erhielten einen gelben Niederschlag. Dieser wurde mit Äther extrahiert. Zurück blieben hellgelbe Kristalle, die bei 192-195°C schmolzen. Ihre Analyse ergab die Zusammensetzung:

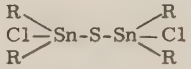
$$(C_6H_5)_4Sn_2Cl_2O.$$

Dihalogendistannoxane dieser Art werden bereits von R.OKAWARA [55] beschrieben. OKAWARA erhält sie durch Umsetzen von Diorganyldichlorstannan mit geringen Mengen Wasser. Er beschreibt sie als im festen Zustand und in benzolischer Lösung dimer.



Das Molekulargewicht konnten wir nicht feststellen, da sich nur geringe Mengen in kaltem Benzol lösen.

Der Versuch zeigt, daß bei der Umsetzung von Triphenylzinnchlorid mit Schwefel auch eine Verbindung entsteht, in der noch 2 Phenylgruppen neben einem Chlor an das Zinn gebunden sind. Das wahrscheinlich gebildete Bis-Diphenyl-chlor-zinnsulfid



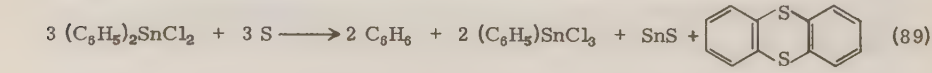
wird zum gefundenen Bis-Diphenylchlorstannoxan hydrolysiert.

2.5.2.2. Umsetzung von Diphenylzinndichlorid mit Schwefel

Die Umsetzung von Diphenylzinndichlorid mit zwei Äquivalenten Schwefel verläuft nach einem völlig anderen Reaktionsschema. Wir erhitzten eine Mischung von Diphenylzinndichlorid mit zwei Äquivalenten Schwefel in einem Kolben auf einem Ölbad (Versuch 35). Bei 150°C Badtemperatur begann eine farblose Flüssigkeit zu destillieren. Die Umsetzung wurde noch fünf Stunden bei einer Badtemperatur von 180-190°C weitergeführt. Dann wurde die Reaktionsmischung durch Destillation über eine kleine Kolonne getrennt.

Die bei 150°C entstandene Flüssigkeit destillierte von 78-80°C und erwies sich als Benzol. Nach Anlegen eines Ölpumpenvacuums destillierte bei 85-88°C/1 Torr eine farblose Flüssigkeit, die sich nach Bestimmung des Brechungsindex als Phenylzinntrichlorid erwies. Als Rückstand verblieb Zinnsulfid und gelbliche Kristalle, die sich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe lösten. Es war Thiantren.

Die Umsetzung ist durch folgende Bruttogleichung zu veranschaulichen:



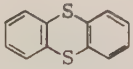
(89)

Die Stöchiometrie dieser Gleichung konnte durch Bestimmung der gefundenen Mengen an Benzol und Phenylzinntrichlorid bestätigt werden.

Primärschritt dieser Reaktion wird wohl eine Disproportionierung des Diphenylzinndichlorids unter dem Einfluß des ab 150°C polaren Schwefels sein.

$$3\ (C_6H_5)_2SnCl_2 \longrightarrow 2\ (C_6H_5)SnCl_3 + \{Sn(C_6H_5)_4\} \qquad (90)$$

Allerdings kann kein Tetraphenylzinn gefunden werden. Seine Bildung findet wohl auch kaum statt. Aus dem überzähligen Zinnatom und den vier Phenylgruppen bildet sich durch Reaktion mit dem Lösungsmittel Schwefel, Zinnsulfid, Benzol und Thiantren.

$$\{Sn(C_6H_5)_4\} + 3\ S \longrightarrow 2\ C_6H_6 + SnS + \text{  } \qquad (91)$$

Die nähere Ergründung dieses Bildungsmechanismus soll späteren Arbeiten vorbehalten bleiben.

2.5.2.3. Umsetzung von Phenylzinntrichlorid mit Schwefel

Die bei der Umsetzung von Diphenylzinndichlorid mit Schwefel zu beobachtende Disproportionierung der zinnorganischen Verbindung kommt auch bei der Reaktion von Phenylzinntrichlorid mit Schwefel einem Schwefelabbau durch Phenylgruppen zuvor.

Wir erhitzten Phenylzinntrichlorid mit zwei Äquivalenten Schwefel in einem Kolben am Ölbad zwei Stunden bis 240°C (Versuch 36). Schon nach kurzer Zeit waren Schwefelchloride durch Geruch nachzuweisen. Bei der Destillation des Reaktionsproduktes erhielten wir Zinntetrachlorid und eine geringe Menge Benzol.

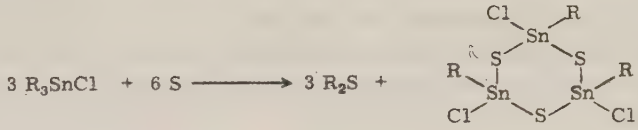
Das Phenylzinntrichlorid disproportioniert sich unter dem Einfluß des polaren Schwefels zu Zinntetrachlorid und Diphenylzinndichlorid:

$$2\ (C_6H_5)SnCl_3 \longrightarrow (C_6H_5)_2SnCl_2 + SnCl_4 \qquad (92)$$

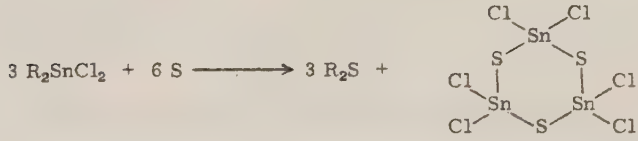
Aus Diphenylzinndichlorid wird wie in Versuch 35 wieder Benzol, Phenylzinntrichlorid, Zinnsulfid und Thiantren gebildet. Das Zinntetrachlorid bildet mit Schwefel etwas Schwefelchloride.

2.5.2.4. Zusammenfassung

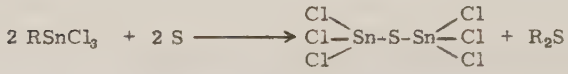
Verläuft die Umsetzung von Organozinnhalogeniden mit Schwefel in der gleichen Weise, wie die von Zinntetraphenyl mit Schwefel, so war zu erwarten, daß im Sinne folgender Reaktionsgleichungen drei neue Verbindungen, nämlich Phenylchlorzinnsulfid, Dichlorzinnsulfid und Bis-trichlorzinnsulfid entstehen.



(93)



(94)



(95)

Die Versuche 33 bis 36 zeigen, daß die Umsetzung nach Gleichung 93 im erwarteten Sinne verlief. Das vorausgesagte trimere Phenylchlorzinnsulfid konnte kurz als instabile Verbindung gefaßt werden. Es polymerisiert allerdings schon nach kurzer Zeit unter Bildung hochmolekularer Produkte. Daneben konnte noch ein Bis-diphenylchlorzinnsulfid nachgewiesen werden.

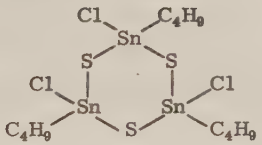
Die höherchlorierten Organozinnverbindungen sind nicht mehr in der Lage, nach den Gleichungen 94 bzw. 95 zu reagieren. Unter dem Einfluß des Schwefels, der ab 150°C in der Schmelze in Form von offenen Ketten vorliegt, die an einem Ende eine Elektronenlücke, am anderen ein freies Elektronenpaar tragen, disproportionieren die Phenylzinnchloride in chlorreichere und chlorärmere Produkte.

Bei der Umsetzung von Diphenyldichlorstannan mit Schwefel kann man Phenyltrichlorstannan neben Benzol, Zinnsulfid und Thiantren isolieren. Bei der Umsetzung von Phenyltrichlorstannan mit Schwefel entsteht Zinntetrachlorid neben Zinnsulfid, Benzol und Schwefelchloriden.

2.5.3. Umsetzung von Butylzinnhalogeniden mit Schwefel

2.5.3.1. Umsetzung von Tributylzinnchlorid mit Schwefel

Tributylzinnchlorid sollte mit elementarem Schwefel schon bei Temperaturen unter 190°C reagieren. Ähnlich wie in Versuch 13 sollte Schwefel schon oberhalb 150°C dem Tributylzinnchlorid Butylgruppen entreißen können. Es sollte zur Bildung eines trimeren Butylchlorzinnsulfides kommen.



In Versuch 37 erhitzten wir deshalb Tributylzinnchlorid mit zwei Äquivalenten Schwefel in einem Kolben mit Rückflußkühler und Chlorcalciumrohr unter magnetischem Rühren mittels eines Paraffinölbades. Vor den Rückflußkühler wurden Kühlfallen, gekühlt mit Methanol/CO_2 und flüssiger Luft geschaltet. Die Umsetzungsdauer betrug 6 Stunden bei 180-185°C. Anschließend wurde für wenige Minuten auf 200-210°C erhitzt. Es war Schwefelwasserstoffentwicklung festzustellen. Der Schwefelwasserstoff konnte in der mit flüssiger Luft gekühlten Falle aufgefangen werden.

Die mit Methanol/CO_2 gekühlte Falle enthielt beträchtliche Mengen Dibutylsulfid.

Das gesamte Reaktionsprodukt wurde mit Benzol aufgenommen und von einem ungelösten schwarzen Rückstand abgesaugt. Der Rückstand bestand aus Schwefel. Nach dem Abziehen des Benzols aus der klaren Lösung wurde über eine Vacuummantelkolonne destilliert. Bei 100-105°C/2 Torr destillierte eine tief rot gefärbte Flüssigkeit. Sie wurde noch zweimal destilliert und siedete dann konstant bei 96°C/2 Torr.

In qualitativen Analysen war Zinn, Schwefel und Chlor nachzuweisen. Aus den quantitativen Analysen war jedoch kein definiertes Produkt zu errechnen. Im Infrarotspektrum waren die Banden der Zinn/Schwefel-Bindung, wie auch die der Zinn/Chlor-Bindung festzustellen.

Es wird sich wohl um ein Azeotrop aus Tributylzinnchlorid und gebildetem Butylchlorzinnsulfid handeln.

$$(C_4H_9)_3SnCl + 2\,S \longrightarrow (C_4H_9)_2S + \left\{ \begin{matrix} (C_4H_9) \\ Cl \end{matrix} \!\!>\!Sn{=}S \right\} \qquad (96)$$

	Theor.Werte für Bu_3SnCl	Theor.Werte für BuSnClS	gefundene Werte	Theor. Werte für Azeotrop
Ch	52.60 %	23.40 %	46.51 %	46.51 %
Sn	36.50 %	48.80 %	38.00 %	39.20 %
Cl	10.90 %	14.60 %	12.10 %	11.70 %
S	0 %	13.2 %	3.30 %	2.80 %

Aus diesen Analysen errechnet sich ein Mischungsverhältnis Tributylzinnchlorid : Butylchlorzinnsulfid = 23.11:6.09.

Andere Versuche zur Trennung des Gemisches blieben erfolglos.

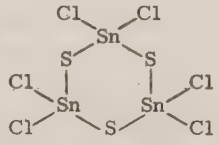
2.5.3.2. Umsetzung von Dibutylzinndichlorid mit Schwefel

Wir erhitzen Dibutylzinndichlorid mit zwei Äquivalenten Schwefel in der gleichen Versuchsanordnung, wie in Versuch 37 (Versuch 38). Nach sechsstündigem Erhitzen auf 190-200°C war nur geringe Schwefelwasserstoffentwicklung festzustellen. Deshalb erhitzten wir die Reaktionsmischung nochmals drei Stunden auf 210-230°C. In der mit flüssiger Luft gekühlten Falle waren jetzt große Mengen Schwefelwasserstoff zu finden. Beim Aufarbeiten des Reaktionskolbeninhalts erhielten wir aber nur Dibutylzinndichlorid, Schwefel und Zinnchlorid $SnCl_2$. In der auf -78° gekühlten Falle war Dibutylsulfid zu finden.

Dibutylzinnsulfid wird also oberhalb 210°C unter Bildung von Zinnchlorid und Dibutylsulfid gespalten.

$$2\,(C_4H_9)_2SnCl_2 + 2\,S \longrightarrow 2\,SnCl_2 + 2\,(C_4H_9)_2S \qquad (97)$$

Ein vermutetes Dichlorzinnsulfid war nicht aufzufinden.



2.5.3.3. Zusammenfassung

Ebenso, wie es durch Umsetzung von Phenylzinnchloriden mit Schwefel nicht möglich war, die theoretisch zu erwartenden Phenylchlorzinnsulfide zu erhalten, gelang es, durch Umsetzung von Butylzinnchloriden mit Schwefel die analogen Verbindungen darzustellen.

Lediglich durch Umsetzung von Tributylzinnchlorid mit Schwefel bei 190°C gelingt es, ein rotes Öl zu erhalten, das Chlor und Schwefel gemeinsam an Zinn gebunden enthält. Seine Analysenwerte lassen auf ein Azeotrop zwischen Tributylzinnchlorid und Butylchlorzinnsulfid schließen.

Weitere Versuche mit anderen Zinnhalogeniden können nähere Aufschlüsse bringen.
Dibutylzinndichlorid ist nicht mehr in der Lage, nach dem gleichen Schema mit Schwefel zu reagieren. Erst bei Temperaturen oberhalb 210°C beginnt unter dem Einfluß des Schwefels eine Zersetzungsreaktion, in der Zinnchlorid, Dibutylsulfid und auch Schwefelwasserstoff gebildet werden.

2.6. Umsetzung von Triphenylzinnkalium mit Schwefel

2.6.1. Allgemeines

Die Alkaliverbindungen der Triphenylmetallstannane stellen äußerst reaktionsfreudige, an Luft und Wasser zersetzliche Produkte dar. Dargestellt wurden diese Verbindungen zuerst von C.A.KRAUS und W.V.SESSION [57], sowie von R.F.CHAMBERS und P.C.SCHERRER[58] und von G.WITTIG und F.J.MEYER [59]. Triphenylzinnkalium wurde zuerst von E.WIBERG und R.EGGER [60] erhalten.

H.GILMAN und D.LICHTENWALTER [61] erhielten durch Umsetzen von Triphenylsilyllithium mit Schwefel in Tetrahydrofuran das Lithiumsalz des Triphenylsilanthiols.

$$R_3Si\text{-}Li + S \longrightarrow R_3Si\text{-}S\text{-}Li \qquad R = C_6H_5 \qquad (98)$$

In einer ähnlichen Reaktion sollte nun der Schwefel in der Lage sein, mit dem Triphenylzinnkalium unter Bildung des Kaliumsalzes eines Triphenylstannanthiols zu reagieren.

2.6.2. Darstellung von Triphenylzinnkalium

Man erhält Triphenylzinnkalium durch Umsetzen von Triphenylzinnchlorid mit Kalium in flüssigem Ammoniak [60] (Versuch 39):

$$R_3SnCl + 2\,K \longrightarrow R_3SnK + KCl \qquad (99)$$

Das erhaltene gelbe, amorphe Pulver wird sofort wieder in wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst und unter Stickstoff aufbewahrt.

2.6.3. Umsetzung von Triphenylzinnkalium mit Schwefel

Zu einer gelben Lösung von Triphenylzinnkalium in Tetrahydrofuran wurde unter Stickstoff ein Äquivalent Schwefel gegeben (Versuch 40). Sofort war im Kolben Ausscheidung eines braunen Niederschlags festzustellen. Nach eintägigem Stehen war der Schwefel restlos verschwunden. Dafür hatten sich farblose Kristalle und ein braunschwarzer Satz im Kolben abgesetzt.

Nach dem Absaugen der Tetrahydrofuranlösung vom Rückstand enthielt diese kein Triphenylzinnkalium mehr. Bei Zugabe von Wasser war keine Reaktion zu bemerken. Aus dem Niederschlag konnte mit Benzol Hexaphenyldizinnsulfid herausgelöst werden. Der Rückstand war Kaliumsulfid.

Ein Kaliumtriphenylthiostannolat konnte nicht gefunden werden.

Die Reaktion verlief nach folgender Bruttogleichung:

$$2\,R_3SnK + 2\,S \longrightarrow R_3Sn\text{-}S\text{-}SnR_3 + K_2S \qquad (100)$$

Wahrscheinlich hatte sich schon als Zwischenstufe das Kaliumtriphenylthiostannolat als Endprodukt eines nucleophilen Schwefelabbaues durch das Triphenylzinnkalium gebildet:

$$R_3Sn^{-}K^{+} + \overset{\ominus}{S}\text{-}S_x\text{-}\overset{\oplus}{S} \longrightarrow R_3Sn\text{-}S\text{-}S_x\text{-}S\text{-}K \qquad (101)$$

$$x\text{-}1\;R_3SnK + R_3Sn\text{-}S\text{-}S_x\text{-}S\text{-}K \longrightarrow x\;R_3Sn\text{-}S\text{-}K \qquad (102)$$

Das Kaliumtriphenylthiostannolat zersetzte sich aber sofort unter Bildung von Hexaphenyldizinnsulfid und Kaliumsulfid:

$$2\,R_3Sn\text{-}S\text{-}K \longrightarrow R_3Sn\text{-}S\text{-}SnR_3 + K_2S \qquad (103)$$

3. BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Versuch 1

Zweck: Untersuchung des Verhaltens von Bleitetraphenyl beim Erhitzen mit 2 Äquivalenten Schwefel.

Durchführung: 10 mMol = 5.2 g Bleitetraphenyl werden mit 20 mMol = 0.6 g kristallisiertem gelbem Schwefel innig verrieben und in einem Kolben mit aufgesetztem Rückflußkühler, der ein Chlorcalciumrohr trägt, um Feuchtigkeitsausschluß zu gewährleisten, durch ein Paraffinölbad erhitzt. Ohne daß die Reaktionsmischung bereits schmilzt, zersetzt sie sich bei 205°C Badtemperatur plötzlich unter Ausscheidung eines schwarzen Produktes. Diphenylsulfid beginnt zu destillieren. Das Reaktionsgemisch wird anschließend in Benzol aufgenommen und von Ungelöstem abgesaugt. Als Rückstand verbleibt metallisches Blei und Bleisulfid. Aus der Lösung gewinnt man nach abdestillieren des Benzols Diphenylsulfid.

Ergebnis: Bleitetraphenyl wird von elementarem Schwefel bei 205°C zu Blei, Bleisulfid und Diphenylsulfid gespalten.

Versuch 2

Zweck: Untersuchung des Verhaltens von Bleitetraphenyl beim Erhitzen in einem großen Überschuß elementaren Schwefels.

Durchführung: 10 mMol = 5.2 g Bleitetraphenyl werden mit 1 Mol = 32 g kristallisiertem gelbem Schwefel innig verrieben und in der gleichen Versuchsanordnung, wie in Versuch 1 zwei Stunden auf 150-170°C erhitzt. Bei 120°C Badtemperatur schmilzt die Mischung. Nach zweistündigem Erhitzen auf 150-170°C färbt sich die Lösung schwarz. Das Reaktionsprodukt extrahiert man mit Benzol. Bleisulfid PbS bleibt ungelöst zurück. In der Lösung findet man Schwefel, Diphenylsulfid und Diphenyldisulfid.

Ergebnis: Bleitetraphenyl wird in einer Schwefelschmelze bei 150°C zu Bleisulfid, Diphenylsulfid und Diphenyldisulfid gespalten.

Versuch 3

Zweck: Umsetzung von Germaniumtetraphenyl mit 2 Äquivalenten Schwefel zwischen 210 und 240°C.

Durchführung: 20 mMol = 7.6 g Germaniumtetraphenyl werden mit 40 mMol = 1.2 g Schwefel innig verrieben und in einem dickwandigen Jenaer Glasrohr unter Vacuum abgeschmolzen. Anschließend erhitzt man dieses Bombenrohr 20 Stunden in einem elektrischen Ofen auf 210°C. Nach dem Abkühlen zeigt sich, daß noch keinerlei Reaktion eingetreten ist, denn das Germaniumtetraphenyl wie auch der eingesetzte Schwefel kristallisieren unverändert wieder aus.

Deshalb erhitzt man das Bombenrohr anschließend nochmals 96 Stunden auf 240°C. Nach dem Abkühlen stellt man eine leichte Braunfärbung der wieder auskristallisierten Germaniumtetraphenylkristalle fest. Beim Öffnen des Bombenrohres ist eine geringe Menge gebildeten Diphenylsulfids durch den Geruch nachzuweisen. Durch Umkristallisieren aus Benzol kann man das gesamte eingesetzte Germaniumtetraphenyl wiedergewinnen.

Ergebnis: Germaniumtetraphenyl wird durch Schwefel auch nach 96stündigem Erhitzen auf 240°C noch nicht gespalten.

Versuch 4

Zweck: Spaltung von Germaniumtetraphenyl mit Schwefel.

Durchführung: Der gleiche Ansatz wie in Versuch 3 wird erneut in das Jenaer Glasrohr eingeschmolzen. Dieses Rohr wird nun 8 Stunden im elektrischen Ofen auf 270°C erhitzt. Nach dem Abkühlen hat sich der Inhalt in einen braunschwarzen Brei verwandelt. Beim Öffnen des Bombenrohres ist starker Geruch nach Diphenylsulfid festzustellen.

Der Inhalt wird in Benzol aufgenommen und von einem schwarzen Rückstand abgesaugt. Dieser Rückstand erweist sich als Germaniummetall. Aus der benzolischen Lösung erhält man eine geringe Menge nicht umgesetztes Germaniumtetraphenyl zurück. Nach dem Abziehen des Benzols destillieren 2.3 g Diphenylsulfid bei 100-103°C/1 Torr.

Ergebnis: Germaniumtetraphenyl wird von elementarem Schwefel bei 270°C unter Bildung von Diphenylsulfid und Germanium gespalten.

Versuch 5

Zweck: Darstellung von Diphenylgermaniumdibromid

Durchführung: In einem 250-ml-Dreihalskolben werden 10 g = 26 mMol Germaniumtetraphenyl in 70 ml siedendem 1.2-Dibromäthan gelöst. Unter starkem

Rühren werden nun im Verlauf von 8 Stunden 10.5 g = 66 mMol (27 % Überschuß) Brom, gelöst in 20 ml 1.2-Dibromäthan zugetropft. Anschließend wird die Reaktionsmischung noch 15 Stunden rückflußgekocht. Sie verliert dabei langsam die braune Farbe des gelösten Broms und wird am Schluß der Kochzeit völlig farblos.

Das Lösungsmittel wird nun am Wasserstrahlvacuum abgezogen, und das gebildete Diphenylgermaniumdibromid wird bei 1 Torr destilliert. Es siedet bei 140-143°C/1 Torr und kondensiert sich als farbloses Öl in der Vorlage. Ausbeute: 9.5 g = 95.5 % der Theorie.

Ergebnis: Durch Umsetzen von Germaniumtetraphenyl mit Brom in 1.2 Dibromäthan erhält man Diphenylgermaniumdibromid in 95.5 % Ausbeute.

Versuch 6

Zweck: Darstellung von trimerem Diphenylgermaniumsulfid

Durchführung: In einem Dreihalskolben werden 6.8 g Triäthylamin in 40 ml Toluol gelöst und in Stickstoffatmosphäre unter Einleiten von trockenem Schwefelwasserstoff bei Raumtemperatur 12 g Diphenylgermaniumdibromid, in 20 ml Toluol gelöst, zugetropft. Nachdem die Reaktionskomponenten vollständig vereinigt sind, wird die Reaktionsmischung noch 4 Stunden auf dem Wasserbad unter Rühren erhitzt.

Jetzt wird von ausgeschiedenem Triäthylaminhydrobromid abgesaugt. Die erhaltene dunkelbraune Toluollösung wird eingedampft. Als Rückstand verbleiben leicht bräunliche Kristalle, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus siedendem Hexan bei 164-165°C schmelzen. Ausbeute: 5.1 g = 64 % der Theorie.

Analysen:

Bestimmung des Schwefelgehaltes: [41,42]

Einwaage Substanz	Auswaage $BaSO_4$	Schwefelgehalt	Theorie
114.2 mg	103.0 mg	12.40 %	
84.3 mg	76.0 mg	12.40 %	12.30 %

Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes:

	C	H
Gefunden	53.14 %	4.12 %
Theorie	55.50 %	4.30 %

Bestimmung des Molekulargewichtes:

Benzol	Substanz	T	MG	MG	Theorie
43.95 g	93.7 mg	0.015°	725	734	779.6
43.95 g	128.0 mg	0.020°	743		

Ergebnis: Durch Umsetzen von Diphenylgermaniumdibromid mit Schwefelwasserstoff in Triäthylamin erhält man trimeres Diphenylgermaniumsulfid in 64 % Ausbeute.

Versuch 7

Zweck: Untersuchung der thermischen Beständigkeit von trimerem Diphenylgermaniumsulfid.

Durchführung: 1 g trimeres Diphenylgermaniumsulfid wird in einem Glasrohr unter Vacuum eingeschmolzen. Das Glasrohr wird dann in einem Paraffinölbad langsam erhitzt. Bei 164-165°C schmilzt das Diphenylgermaniumsulfid. Ab 220°C Badtemperatur färbt sich die Schmelze plötzlich schwarzbraun. Schwarze Floklen scheiden sich am Boden des Glasrohres ab. Beim anschließenden Aufarbeiten des Reaktionsproduktes wird die entstandene Flüssigkeit als Diphenylsulfid identifiziert.

Ergebnis: Trimeres Diphenylgermaniumsulfid zersetzt sich oberhalb 220°C unter Bildung von Diphenylsulfid.

Versuch 8

Zweck: Umsetzung von Siliciumtetraphenyl mit 2 Äquivalenten Schwefel bei Temperaturen bis 360°C.

Durchführung: 10 mMol = 3.4 g Siliciumtetraphenyl werden mit 20 mMol = 0.3 g Schwefel innig verrieben und in einem dickwandigen Jenaer Glasrohr unter Vacuum abgeschmolzen. Dieses Glasrohr erhitzt man anschließend im elektrischen Ofen 8 Stunden auf 270°C. Nach dem Abkühlen kann man erkennen, daß das eingesetzte Siliciumtetraphenyl unverändert wieder auskristallisiert ist. Es hat also noch keine Reaktion mit dem Schwefel stattgefunden.

Deshalb wird das Bombenrohr nochmals 8 Stunden auf 360°C erhitzt. Auch nach dieser Zeit findet noch keine Reaktion zwischen dem Siliciumtetraphenyl und dem Schwefel statt.

Ergebnis: Siliciumtetraphenyl wird von Schwefel beim Erhitzen auf 360°C noch nicht angegriffen.

Versuch 9

Zweck: Umsetzung von Siliciumtetraphenyl mit Schwefel bei Temperaturen über 360°C.

Durchführung: 10 mMol = 3.4 g Siliciumtetraphenyl werden mit 20 mMol = 0.3 g Schwefel innig verrieben und in einem dickwandigen Jenaer Glasrohr unter Luftzutritt über einer kleingestellten Bunsenflamme langsam erhitzt. Die Temperatur in der Reaktionsmischung wird durch ein Thermometer kontrolliert, welches gleichzeitig zum Umrühren der Schmelze dient. Nachdem die Mischung bei 200°C zu schmelzen beginnt, setzt bei 380°C plötzlich unter Dunkelfärbung starke Diphenylsulfidentwicklung ein.
Die Reaktionsmischung wird abgekühlt und mit Benzol extrahiert. Aus der benzolischen Lösung kann Diphenylsulfid isoliert werden. Der Rückstand besteht aus einem braunschwarzen lederartigen Harz, welches in keinem bekannten Lösungsmittel löslich ist. Er besteht wohl aus polymeren Siliciumsulfiden.

Ergebnis: Siliciumtetraphenyl reagiert mit Schwefel oberhalb 380°C unter Bildung von Diphenylsulfid und polymeren Siliciumsulfiden.

Versuch 10

Zweck: Darstellung von dimerem Diphenylsiliciumsulfid

Durchführung: 0.29 Mol = 23 g Pyridin werden in einem kleinen, mit Einleitungsrohr, Rückflußkühler, Rührer und Tropftrichter versehenen Dreihalskolben in 125 ml Benzol gelöst. In Stickstoffatmosphäre läßt man während einer halben Stunde unter Rühren und Einleiten von trockenen Schwefelwasserstoff bei Zimmertemperatur 0.1 Mol = 25.3 g Diphenyldichlorsilan zutropfen, wobei sich sofort in zunehmendem Maße Pyridiniumchlorid ausscheidet.

Man erhitzt noch eine Stunde auf dem Wasserbad und verdünnt den sich versteifenden Brei durch Zusatz von weiteren 25 ml Benzol. Nach Beendigung der Reaktion wird filtriert und das Lösungsmittel mit dem wenigen überschüssigen Pyridin bei Normaldruck abdestilliert. Es bleibt ein braunes Produkt zurück, aus dem man durch Versetzen mit Äther weiße Kristalle gewinnt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Hexan sind sie analysenrein und schmelzen bei 144-145°C. Ausbeute: 30.8 g = 72 % der Theorie.

Ergebnis: Durch Umsetzung von Diphenyldichlorsilan mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Pyridin erhält man Diphenylsiliciumsulfid in 72 % Ausbeute.

Versuch 11

Zweck: Untersuchung der thermischen Beständigkeit von dimerem Diphenylsiliciumsulfid

Durchführung: 1 g dimeres Diphenylsiliciumsulfid wird in einem Glasrohr unter Vacuum eingeschmolzen. Das Glasrohr wird dann in einem Paraffinölbad langsam erhitzt. Bei 144-145°C schmilzt das Diphenylsiliciumsulfid. Ab 220°C beginnt die Zersetzung unter Braunfärbung. Beim Aufarbeiten des Reaktionsproduktes wird Diphenyl und Siliciumsulfid gefunden.

Ergebnis: Dimeres Diphenylsiliciumsulfid zersetzt sich oberhalb 220°C unter Bildung von Diphenyl und Siliciumsulfid.

Versuch 12

Zweck: Umsetzung von Bleitetrabutyl mit Schwefel

Durchführung: 50 mMol = 21.7 g Bleitetrabutyl und 100 mMol = 3.2 g Schwefel werden in einem Kolben mit Rückflußkühler und Calciumchloridrohr in einem Paraffinölbad langsam erhitzt. Der Inhalt des Kolbens wird mit Hilfe eines Magnetrührers in Bewegung versetzt. Bei 125°C Badtemperatur setzt plötzlich heftiges Aufschäumen ein. Schwarze Flocken scheiden sich am Boden des Kolbens ab. Beim Destillieren des Kolbeninhalts wird als einzige Fraktion bei 30°C/ 1 Torr Dibutylsulfid erhalten. Der schwarze Rückstand ist metallisches Blei und etwas Bleisulfid.

Ergebnis: Bleitetrabutyl wird in Gegenwart von Schwefel bei 125°C unter Bildung von Blei und Dibutylsulfid zersetzt.

Versuch 13

Zweck: Umsetzung von Zinntetrabutyl mit Schwefel

Durchführung: 50 mMol = 17.5 g Zinntetrabutyl und 100 mMol = 3.2 g Schwefel werden in einem Kolben unter magnetischem Rühren durch ein Paraffinölbad 2 Stunden auf 190°C erhitzt. Schon nach kurzer Zeit beginnt sich die Flüssigkeit braun zu färben. Anschließend läßt man auf 150°C abkühlen und rührt noch 8 Stunden bei dieser Temperatur weiter.
Die übelriechende Flüssigkeit destilliert man dann über eine kurze Kolonne, die mit einem evacuierten Glasmantel umgeben ist, um Wärmeverluste zu vermeiden. Von 84-88°/14 Torr destilliert Dibutylsulfid. Nach kurzem Abkühlen

und Verstärken des Vacuums auf 1 Torr erhält man noch etwas unumgesetztes Tetrabutylzinn bei 76-78°C. Von 220-223°C destilliert dann trimeres Dibutylzinnsulfid. Durch nochmalige Destillation erhält man es analysenrein. Ausbeute: 7.2 g = 54, 5 % der Theorie.

Analysen

Bestimmung des Zinngehaltes [43]:

Einwaage Substanz	Auswaage SnO_2	Zinngehalt	Theorie
284.1 mg	161.1 mg	44.66 %	44.60 %
134.0 mg	75.9 mg	44.70 %	

Bestimmung des Schwefelgehaltes:

Einwaage Substanz	Auswaage $BaSO_4$	Schwefelgehalt	Theorie
142.8 mg	130.0 mg	12.5 %	12.20 %
206.5 mg	187.3 mg	12.45 %	

Bestimmung des Kohlenstoff und Wasserstoffgehaltes:

	C	H
Gefunden	35.97 %	6.64 %
Theorie	35.90 %	6.85 %

Bestimmung des Molekulargewichtes:

Benzol	Substanz	T	MG	MG	Theorie
21.60 g	488.5 mg	0.162°	707	713.5	795
21.60 g	393.4 mg	0.128°	720		

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Tetrabutylzinn mit 2 Äquivalenten Schwefel bei 150-190°C entsteht trimeres Dibutylzinnsulfid.

Versuch 14

Zweck: Umsetzung von Germaniumtetrabutyl mit Schwefel

Durchführung: 43.2 mMol = 13 g Germaniumtetrabutyl werden mit 86.4 mMol = 2.7 g Schwefel in einem Kolben unter magnetischem Rühren 8 Stunden mit Hilfe

eines Paraffinölbades auf 210°C erhitzt. Nach dem Abkühlen kristallisiert der Schwefel wieder aus, ohne das Germaniumtetrabutyl angegriffen zu haben.

Deshalb erhitzt man die Reaktionsmischung weitere 8 Stunden unter Rühren auf 230°C. Sofort färbt sich der Inhalt des Kolbens zusehends braun. Dibutylsulfid beginnt zu destillieren.
Zur Trennung der gebildeten Substanzen destilliert man das Gemisch über eine Vacuummantelkolonne. Als erste Fraktion bis 30°C/1 Torr erhält man Dibutylsulfid. Von 160-165°C/1 Torr destilliert nicht umgesetztes Germaniumtetrabutyl. Das gebildete trimere Dibutylgermaniumsulfid destilliert als braunes Öl bei 222-225°C/1 Torr. In der Vorlage kristallisiert beim Stehen aus dem Dibutylgermaniumsulfid Schwefel.
Um diesen restlos zu entfernen, kocht man das Dibutylgermaniumsulfid über Kupferpulver am Rückfluß und destilliert es anschließend nochmals. Aber auch jetzt ist der Schwefel noch nicht vollständig zu entfernen. Ausbeute: 4.2 g = 44.4% der Theorie.

Analysen

Bestimmung des Germaniumgehaltes [44]:

Einwaage Substanz	Auswaage GeO_2	Germaniumgehalt	Theorie
44.7 mg	22.5 mg	31.4%	33.17%
83.5 mg	38.0 mg	31.6%	

Bestimmung des Schwefelgehaltes:

Einwaage Substanz	Auswaage $BaSO_4$	Schwefelgehalt	Theorie
113.2 mg	159.7 mg	19.4%	14.65%
76.4 mg	107.7 mg	19.4%	

Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes:

	C	H
Gefunden	41.47%	7.65%
Theorie	43.96%	8.29%

Bestimmung des Molekulargewichtes:

Benzol	Substanz	T	MG	MG	Theorie
43.95 g	206.2 mg	0.040°	598.0	612.5	656.7
43.95 g	370.3 mg	0.050°	627.0		

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Germaniumtetrabutyl mit 2 Äquivalenten Schwefel bei 230°C entsteht trimeres Dibutylgermaniumsulfid von der genauen Zusammensetzung $[(C_4H_9)_2GeS_{1,4}]_3$.

Versuch 15

Zweck: Umsetzung von Siliciumtetrabutyl mit Schwefel.

Durchführung: 100 mMol = 25.6 g Siliciumtetraphenyl werden mit 200 mMol = 6.4 g Schwefel in einem Kolben unter magnetischem Rühren 10 Stunden auf 240°C erhitzt. Der Inhalt des Kolbens verwandelt sich in eine einheitliche dunkelbraune, übelriechende Flüssigkeit.
Bei der anschließenden Destillation über eine Vigoureux-Kolonne erhält man bis 30°C/1 Torr Dibutylsulfid, von 96-100°C/1 Torr Siliciumtetrabutyl und von 160-163°C/1 Torr ein dunkelbraunes Öl, welches sofort nochmals über Kupferpulver destilliert wird. Es verliert dabei den mechanisch gebundenen Schwefel und wird als gelbe Flüssigkeit erhalten. Ausbeute: 10.5 g = 48.8 % der Theorie.

Analysen

Bestimmung des Schwefelgehaltes:

Einwaage Substanz	Auswaage $BaSO_4$	Schwefelgehalt	Theorie
82.4 mg	43.2 mg	7.20 %	7.40 %
95.2 mg	50.5 mg	7.30 %	

Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes:

	C	H
Gefunden	67.59 %	12.07 %
Theorie	67.00 %	12.60 %

Bestimmung des Molekulargewichtes:

Benzol	Substanz	T	MG	MG	Theorie
43.95 g	88.2 mg	0.025°	410.0	402.5	430.94
43.95 g	102.2 mg	0.030°	395.0		

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Tetrabutylsilicium mit Schwefel entsteht Hexabutyldisiliciumsulfid und Dibutylsulfid.

Versuch 16

Zweck: Darstellung von Dibutylsiliciumsulfid aus Tetrabutylsilicium und Schwefel.

Durchführung: 100 mMol = 25.6 g Siliciumtetrabutyl werden mit 200 mMol = 6.4 g Schwefel in einem Kolben unter magnetischem Rühren auf 260-280°C erhitzt. Der Inhalt des Kolbens zersetzt sich unter Ausscheidung eines schwarzen Festkörpers.
Bei der Destillation über eine Vigoureux-Kolonne erhält man bei 30°C/1 Torr Dibutylsulfid und bei 96-98°C/1 Torr nicht umgesetztes Tetrabutylsilicium.
Als Rückstand verbleibt ein dunkles Harz, dessen genaue Zusammensetzung nicht zu ermitteln ist.

Ergebnis: Beim Erhitzen über 260°C zersetzt sich Siliciumtetrabutyl in Gegenwart von Schwefel unter Bildung von Dibutylsulfid.

Versuch 17

Zweck: Umsetzung von Zinntetraphenyl mit 2 Äquivalenten Selen bei 210°C.

Durchführung: 0.1 Mol = 43 g Zinntetraphenyl und 0.2 Mol = 16 g rotes Selen werden in einem dickwandigen Glasrohr unter Vacuum abgeschmolzen. Das Bombenrohr wird dann 60 Stunden in einem elektrischen Ofen auf 210°C erhitzt. Der Inhalt verwandelt sich zum größten Teil in eine gelbe ölige Flüssigkeit, in der nur noch vereinzelt Kristalle von nicht umgesetztem Zinntetraphenyl und etwas schwarzes Selen schwimmen.
Das Reaktionsprodukt wird in kaltem Benzol aufgenommen. Nach dem Absaugen von ungelöstem Zinntetraphenyl und Selen erhält man eine klare gelbe Lösung. Aus ihr wird erst das Benzol abgezogen und danach das gebildete Diphenylselen im Vacuum (1 Torr) abdestilliert. Nach Anreiben mit Äther kristallisiert aus dem Rückstand im Kühleschrank bei -4°C das Triphenylselenophenol in farblosen Nadeln. Nach einmaliger Umkristallisation aus Äthanol ist es analysenrein. Fp. 87-88°C. Ausbeute: 24 g = 47.1 % der Theorie.

Analysen

Bestimmung des Zinngehaltes:

Einwaage Substanz	Auswaage SnO_2	Zinngehalt	Theorie
95.5 mg	28.6 mg	23.55 %	23.45 %
69.7 mg	21.1 mg	23.80 %	

Bestimmung des Selengehaltes[45]:

Einwaage Substanz	Auswaage Selen	Selengehalt	Theorie
147.7 mg	23.4 mg	15.83 %	15.65 %
104.2 mg	16.3 mg	15.63 %	

Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes:

	C	H
Gefunden	57.07 %	3.85 %
	57.38 %	3.98 %
Theorie	56.90 %	4.00 %

Bestimmung des Molekulargewichtes:

Benzol	Substanz	T	MG	MG	Theorie
43.95 g	163.6 mg	0.04°	475.0	482.5	506.1
43.95 g	168.5 mg	0.04°	490.0		

Ergebnis: Durch Umsetzen von Zinntetraphenyl mit Selen bei 210°C erhält man Triphenylzinnselenophenol.

Versuch 18

Zweck: Umsetzen von Zinntetraphenyl mit Selen bei Temperaturen über 210°C.

Durchführung: 0.1 Mol = 43 g Zinntetraphenyl werden mit 0.3 Mol = 24 g schwarzem Selen in einem Bombenrohr unter Vacuum abgeschmolzen. Das Rohr wird anschließend 6 Stunden im elektrischen Ofen auf 240°C erhitzt.

Nach dem Abkühlen zeigt sich im Inneren des Rohres ein Zinnspiegel. Man löst alles in Benzol und filtriert von ungelöstem Zinntetraphenyl und Zinn ab. Aus der klaren Lösung erhält man nach Abziehen des Benzols beim Destillieren im Vacuum erst Diphenylselen bei 168°C/14 Torr. Der Rückstand ergibt nach Anreiben mit wenig Äther farblose Kristalle, die bei 66-67°C schmelzen und sich als Diphenyldiselen erweisen. Organozinnselenide werden keine gefunden.

Ergebnis: Durch Umsetzen von Zinntetraphenyl mit Selen bei 240°C erhält man metallisches Zinn, Diphenylselen und Diphenyldiselen.

Versuch 19

Zweck: Untersuchung des Verhaltens von Zinntetraphenyl beim Erhitzen mit Selen auf 270-310°C.

Durchführung: 75 mMol = 32.5 g Zinntetraphenyl und 150 mMol = 12 g schwarzes Selen werden in einem Bombenrohr unter Vacuum abgeschmolzen. Das Bombenrohr wird anschließend in einem elektrischen Ofen 8 Stunden auf 270-310° erhitzt.
Nach dem Abkühlen hat sich die Innenwand des Rohres vollständig mit einem silbrigen Zinnspiegel überzogen. Beim Öffnen ist knoblauchartiger Geruch nach Selenwasserstoff festzustellen. Der Inhalt wird nun mit heißem Benzol behandelt. Beim Erkalten kristallisieren aus dem Benzol längliche Nadeln, die zwischen 190 und 200°C schmelzen. Bei der Analyse findet man Selen und Zinn als Bestandteile neben Phenylgruppen. Im Infrarotspektrum kann aber keine Frequenz für eine Zinn/Selen-Bindung gefunden werden.

Nach Abziehen des Benzols aus der abgesaugten Lösung kann man beträchtliche Mengen Diphenylselen abdestillieren. Aus dem Rückstand kristallisieren nach Anreiben mit wenig Äther 200 mg leicht gelbliche Kristalle, die bei 180-181°C schmelzen und sich als Selenanthren erweisen.

Analysen

Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes des Selenanthrens:

	C	H
Gefunden	46.22 %	3.72 %
	47.75 %	3.50 %
Theorie	46.50 %	2.60 %

Bestimmung des Selengehaltes des Selenanthrens:

Einwaage Substanz	Auswaage Selen	Selengehalt	Theorie
53.8 mg	27.3 mg	50.7 %	50.9 %

Ergebnis: Durch Umsetzen von Zinntetraphenyl mit Selen bei 270-310°C erhält man etwa Selenanthren und Selenwasserstoff neben Zinn und Diphenylselen.

Versuch 20

Zweck: Umsetzung von Triphenylzinnselenophenol mit Selen bei 210°C.

Durchführung: 10 mMol = 5 g Triphenylzinnselenophenol werden mit 10 mMol = 0.8 g rotem Selen in einem Kolben unter magnetischem Rühren durch ein Paraffinölbad sechs Stunden im Hochvacuum auf 200-210°C erhitzt. Schon nach kurzer Zeit beginnt Diphenylselen rückflußzukochen. Die Reaktionsmischung färbt sich langsam schwarz.
Nach Ablauf der Reaktionszeit wird das Reaktionsprodukt in Benzol aufgenommen und von ungelöstem Zinnselenid abgesaugt. Die Lösung wird durch Destillation getrennt. Nach Abziehen des Benzols destilliert nur Diphenylselen bei 168-170°C/14 Torr.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Triphenylzinnselenophenol mit rotem Selen bei 200-210°C entsteht Diphenylselen und Zinnselenid.

Versuch 21

Zweck: Darstellung von Hexaphenyldizinnselenid.

Durchführung: In einem Kolben werden unter Stickstoffatmosphäre 6.2 g Natriumselenid mit einem Rührmagneten fein pulverisiert. Dann werden 40 ml absolutes Benzol hinzugegeben. Zu dieser Aufschlämmung tropft man dann eine Lösung von 38.1 g Triphenylzinnchlorid in 80 ml absolutem Benzol. Während des Zutropfens wird gut gerührt und die Reaktionsmischung durch Erhitzen mit einem Wasserbad zum Rückflußkochen gebracht. Nachdem alles Triphenylzinnchlorid zugetropft ist, läßt man die Mischung unter andauerndem Rühren langsam erkalten.
Man saugt von ausgeschiedenem Natriumchlorid ab und destilliert im Vacuum das Benzol aus der klaren Lösung. Als Rückstand verbleiben rötliche Kristalle, die nach einmaligem Umkristallisieren aus Äthanol in farblosen Nadeln kristallisieren. Fp.: 148-149°C. Ausbeute: 35 g = 90% der Theorie.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Triphenylzinnchlorid mit Natriumselenid in Benzol entsteht in 90% Ausbeute Hexaphenyldizinnselenid.

Versuch 22

Zweck: Umsetzung von Hexaphenyldizinnselenid mit Selen bei 210°C.

Durchführung: 25 mMol = 2 g Hexaphenyldizinnselenid werden mit 50 mMol = 1 g rotem Selen in einem Kolben unter magnetischem Rühren durch ein Paraffinölbad eine Stunde am Hochvacuum auf 190-210°C erhitzt. Schon nach kurzer Zeit beginnt Diphenylselen zu destillieren.

Die Reaktionsmischung wird nach dem Abkühlen in Benzol aufgenommen und von ungelösten gelblichen Kristallen abgesaugt. Aus der benzolischen Lösung kann nur Diphenylselen isoliert werden.

Die erhaltenen gelblichen Kristalle sind in allen bekannten Lösungsmitteln unlöslich. Sie zersetzen sich oberhalb 230°C unter Braunfärbung. Ausbeute: 1.8 g.

Analysen

Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes:

	C	H
Gefunden	31.4 %	2.75 %

Bestimmung des Zinngehaltes:

Einwaage Substanz	Auswaage SnO_2	Zinngehalt
37.0 mg	19.3 mg	41.0 %
52.5 mg	27.4 mg	41.1 %

Bestimmung des Selengehaltes:

Einwaage Substanz	Auswaage Se	Selengehalt
103.4 mg	25.7 mg	24.8 %
98.2 mg	25.2 mg	24.7 %

Ergebnis: Durch Umsetzen von Hexaphenyldizinnselenid mit rotem Selen bei 190-210°C erhält man ein Organozinnselenid von der Zusammensetzung $(C_6H_5)_{1,3}SnSe_{0,9}$.

Versuch 23

Zweck: Untersuchung des Verhaltens von Diphenyldiselen beim Erhitzen auf 270-310°C.

Durchführung: Man erhitzt 5 g Diphenyldiselen in einem Bombenrohr unter Vacuum abgeschmolzen eine Stunde in einem elektrischen Ofen auf 310°C. Nach dem Abkühlen besteht der Inhalt des Reaktionsgefäßes aus einer Mischung von schwarzem Selen und weißen Kristallen. Durch Auflösen in heißem Benzol, Absaugen vom ungelösten Selen und Kühlen der klaren Lösung mit Wasser erhält man 3.0 g = 99% der Theorie Selentetraphenyl. Fp. nach nochmaligem Umkristallisieren aus Benzol 224-225°C.

Analysen

Bestimmung des Selengehaltes:

Einwaage Substanz	Auswaage Se	Selengehalt	Theorie
105.3 mg	22.0 mg	20.90%	20.40%
76.5 mg	15.9 mg	20.85%	

Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes:

	C	H
Gefunden	72.22%	5.03%
	73.66%	5.52%
Theorie	74.45%	5.15%

Bestimmung des Molekulargewichtes:

Benzol	Substanz	T	MG	MG	Theorie
43.95 g	61.5 mg	0.02°	357.0	371.25	387.38
43.95 g	83.0 mg	0.025°	385.5		

Ergebnis: Diphenyldiselen zersetzt sich oberhalb 310°C unter Bildung von Selentetraphenyl und Selen.

Versuch 24

Zweck: Spaltung von Selentetraphenyl mit Brom.

Durchführung: 5 mMol = 1.9 g Selentetraphenyl werden in 20 ml 1.2-Dibromäthan aufgeschlämmt. Unter magnetischem Rühren werden anschließend 40 mMol = 3.2 g Brom, gelöst in 10 ml 1.2-Dibromäthan zugetropft. Die Reaktionsmischung wird dann 4 Stunden unter Rückfluß gekocht. Der Geruch des Broms verschwindet vollständig.
Beim Aufarbeiten des Reaktionsproduktes destilliert bei 132°C/760 Torr das Lösungsmittel. Der verbleibende braune Rückstand wird weiter erhitzt. Bei 155-158°C/760 Torr destilliert etwas Brombenzol. Es verbleibt ein braunroter Rückstand, der beim Abkühlen erstarrt. Eine genaue Identifizierung ist wegen der geringen Menge nicht möglich. Es handelt sich wohl um Selentetrabromid, verunreinigt mit Brom.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Selentetraphenyl mit Brom in siedendem 1.2-Dibromäthan wird Brombenzol gebildet.

Versuch 25

Zweck: Umsetzung von Zinntetrabutyl mit Selen bei 190-210°C.

Durchführung: In einem Kolben, der zum Zwecke des Feuchtigkeitsausschlusses ein Chlorcalciumrohr trägt, erhitzt man mit Hilfe eines Paraffinölbades eine Mischung von 200 mMol = 70 g Zinntetrabutyl mit 400 mMol = 32 g schwarzem Selen 16 Stunden auf 190-210°C. Die Reaktionsmischung wird währenddessen mit einem Magnetrührer gerührt. Schon nach kurzer Zeit stellt man eine Dunkelfärbung fest. Nach Beendigung der 16stündigen Reaktionsdauer hat sich der größte Teil des Selens aufgelöst.
Nun destilliert man das Reaktionsprodukt aus dem Reaktionskolben über eine gut trennende Vacuummantelkolonne. Im Vacuum einer Ölpumpe siedet als erste Fraktion bei 38-40°C/1 Torr eine farblose Flüssigkeit, die sich durch analysen als Di-n-Butylselenid erweist. Zwischen 86 und 90°C/1 Torr destilliert Dibutyldiselen als gelbe Flüssigkeit. Als letzte Fraktion erhält man von 136-139°C/1 Torr nicht umgesetztes Tetrabutylzinn zurück.
Erhitzt man den Kolben nun noch weiter, so beginnt oberhalb 215°C plötzlich wieder eine farblose Flüssigkeit zu destillieren, die als Dibutylselen erkannt wird. Der Rückstand zersetzt sich. Er wird deshalb nach dem Abkühlen in Benzol aufgenommen und von ungelöstem Selen abgesaugt. Die klare, übelriechende

Lösung erhitzt man nun 20 Stunden am Hochvacuum auf 150°C. Dadurch wird der Rückstand von den letzten Spuren Benzol, Dibutylselen und Zinntetrabutyl befreit. Ausbeute: 42 g. Eine weitere Reinigung ist leider nicht möglich. Der Rückstand wird der Analyse unterworfen. Er bestand aus trimerem Dibutylzinnselen.

Analysen

a) Dibutylselen

Bestimmung des Selengehaltes:

Einwaage Substanz	Auswaage Selen	Selengehalt	Theorie
145.0 mg	59.0 mg	40.70 %	40.80 %
132.4 mg	54.1 mg	40.80 %	

Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes:

	C	H
Gefunden	50.1 %	9.45 %
Theorie	49.80 %	9.40 %

b) Trimeres Dibutylzinnselen

Bestimmung des Zinngehaltes:

Einwaage Substanz	Auswaage SnO_2	Zinngehalt	Theorie
150.3 mg	72.9 mg	38.20 %	38.05 %
200.3 mg	97.3 mg	38.25 %	

Bestimmung des Selengehaltes:

Einwaage Substanz	Auswaage Selen	Selengehalt	Theorie
143.2 mg	36.6 mg	25.50 %	25.33 %
122.5 mg	31.4 mg	25.60 %	

Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes:

	C	H
Gefunden	32.01 %	6.06 %
Theorie	30.80 %	5.82 %

Bestimmung des Molekulargewichtes:

Benzol	Substanz	T	MG	MG	Theorie
43.95 g	211.2 mg	0.025°	982	1036	935.67
43.95 g	281.8 mg	0.030°	1090		

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Zinntetrabutyl mit zwei Äquivalenten Selen bei 190-210°C entsteht trimeres Dibutylzinnselen und Dibutylselen.

Versuch 26

Zweck: Umsetzung von Zinntetraphenyl mit Tellur.

Durchführung: 50 mMol = 21.4 g Zinntetraphenyl werden mit 100 mMol = 12.8 g Tellur in ein Jenaer Glasrohr eingefüllt und dieses unter Vacuum abgeschmolzen. Anschließend erhitzt man das Bombenrohr 80 Stunden in einem elektrischen Ofen auf 210°C. Nach dem Abkühlen zeigt sich, daß keine Reaktion stattgefunden hat. Das eingesetzte Zinntetraphenyl, wie auch das Tellur sind unverändert wieder auskristallisiert. Lediglich eine schwache Rotfärbung zeigt, daß sich etwas Diphenyltellur gebildet hat.
Um eine Umsetzung zu erzwingen, erhitzt man das gleiche Rohr nochmals 80 Stunden auf 240°C. Nach dem Abkühlen stellt man fest, daß sich in der Bombe eine beträchtliche Menge einer tiefroten Flüssigkeit gebildet hat. Man öffnet das Rohr und nimmt den Inhalt mit Benzol auf. Nach dem Absaugen von ungelöstem Zinntetraphenyl und Tellur wird das Benzol aus der Lösung abdestilliert. Der Rückstand wird aus einem Schmidt-Coutelle-Kolben destilliert. Man erhält Diphenyltellur, welches in der Vorlage in langen, roten Nadeln auskristallisiert. Im Kolben verbleibt ein braunes Harz. Um dieses zur Kristallisation zu bringen, versetzt man das Harz mit etwas Äther und reibt mit einem Glasstab an der Wand des Kolbens. Nach längerem Reiben erhält man bräunliche Kristalle, die sich jedoch an der Luft schon nach kurzer Zeit zersetzen.

Auch beim Absaugen der restlichen Kristalle in einer Fritte unter Vacuum verfärben sie sich sehr rasch. Als Zersetzungsprodukt kann man Tellur nachweisen. Der Rest ist ein polymeres Harz, das nicht zu identifizieren ist.

Ergebnis: Durch Umsetzen von Zinntetraphenyl mit Tellur bei 240°C erhält man Diphenyltellur und bräunliche Kristalle, die sich schon nach kurzer Zeit unter Tellurausscheidung zersetzen.

Versuch 27

Zweck: Darstellung von Natriumtellurid.

Durchführung: Aus einer Ammoniakbombe wird Ammoniak in mäßig starkem Strom über ein mit Ätzkali gefülltes Rohr und einen mit CO_2/Methanol gefüllten Kondensor in eine Reaktionsfalle geleitet. Dabei wird auch die Reaktionsfalle in einem Dewar-Gefäß mit Methanol/CO_2 gekühlt. Sobald das Reaktionsgefäß ¾ mit flüssigem Ammoniak gefüllt ist, wird der Ammoniakzustrom abgeschlossen und das Kondensationsgefäß entfernt. Die Öffnung wird mit einem Schliffstopfen verschlossen. Dann setzt man durch diese Öffnung 2.3 g metallisches Natrium zu, entfernt das Kühlgefäß unter der Reaktionsfalle und ersetzt es durch einen Magnetrührer, mit dessen Hilfe die blaue Lösung gut gerührt wird.

Das Reaktionsgefäß besitzt einen seitlich oben angesetzten Tubus, an dem über einen Schliff eine Birne angesetzt ist. Diese Birne ist mit 6.5 g Tellur gefüllt.

Nun gibt man aus der Birne portionsweise Tellur zu der Natriumlösung. Den Endpunkt der gewünschten Reaktion erkennt man daran, daß die zunächst schwarzblaue Lösung gegen Ende der Reaktion immer heller und schließlich farblos wird. Natriumtellurid ist fast weiß und löst sich nicht in flüssigem Ammoniak. Der flüssige Ammoniak wird nach Erreichen des Äquivalenzpunktes mit dem Fön abdestilliert und das Natriumtellurid unter Stickstoffatmosphäre gesetzt. Ausbeute: 8.8 g.

Ergebnis: Durch Umsetzen von Natrium mit Tellur in flüssigem Ammoniak erhält man in quantitativer Ausbeute Natriumtellurid.

Versuch 28

Zweck: Darstellung von Diphenylzinndichlorid.

Durchführung: 100 mMol = 42.7 g Zinntetraphenyl und 100 mMol = 26.08 g Zinntetrachlorid werden in ein Jenaer Glasrohr gefüllt und unter Vacuum abgeschmolzen. Das Reaktionsrohr wird anschließend in einem elektrischen Ofen zwei Stunden auf 220°C erhitzt. Nach dem Abkühlen und Öffnen des Rohres erhält man farblose Kristalle, die zur Reinigung aus Petroläther umkristallisiert werden. Fp. 42-43°C. Ausbeute 66 g = 97% der Theorie.

Ergebnis: Durch Umsetzung von Zinntetraphenyl mit Zinntetrachlorid im Einschlußrohr bei 220°C erhält man Diphenylzinndichlorid in 97% Ausbeute.

Versuch 29

Zweck: Umsetzung von Natriumtellurid mit Diphenylzinndichlorid zur Darstellung von trimerem Diphenylzinntellurid.

Durchführung: In einem Dreihalskolben schlämmt man unter Stickstoffatmosphäre 15 mMol = 2.4 g Natriumtellurid in 100 ml absolutem Äther auf. Der Kolben steht in einem Kühlbad aus CO_2/Methanol und wird auf -30°C gekühlt. Zur besseren Durchmischung wird die Reaktionsmischung magnetisch gerührt. Innerhalb einer Stunde tropft man nun eine Lösung von 15 mMol = 5.1 g Diphenylzinndichlorid in 100 ml absolutem Äther zu. Es ist keine Umsetzung festzustellen.

Deshalb wird das Kühlbad langsam aufgetaut. Bei +5°C Badtemperatur beginnt sich die Reaktionsmischung plötzlich schwarz zu färben. Der Äther wird im Vacuum abgezogen. Es hinterbleibt ein dunkler Rückstand, in dem elementares Tellur nachzuweisen ist. Organozinntelluride sind nicht entstanden, oder nach ihrer Entstehung sofort unter Tellurausscheidung zerfallen.

Ergebnis: Durch Umsetzung von Natriumtellurid mit Diphenylzinndichlorid in Äther kann kein trimeres Diphenylzinntellurid erhalten werden. Das entstehende Reaktionsprodukt zersetzt sich sofort unter Tellurausscheidung.

Versuch 30

Zweck: Untersuchung des Verhaltens von Zinntetraphenyl beim Erhitzen mit Tellur auf 270-310°C.

Durchführung: 50 mMol = 21.4 g Zinntetraphenyl werden mit 100 mMol = 12.8 g Tellur in ein Bombenrohr unter Vacuum eingeschmolzen. Das Rohr wird anschließend in einem elektrischen Ofen 8 Stunden auf 270-310°C erhitzt. Nach dem Abkühlen ist das Bombenrohr innen vollständig mit einem Zinnspiegel überzogen. Beim Öffnen stellt man starken Geruch nach Benzol fest.

Deshalb destilliert man direkt aus dem Bombenrohr das Benzol bei 78-80°C heraus. Es werden 6.2 g erhalten. Den Rest des Reaktionsproduktes nimmt man erneut in Benzol auf. Man filtriert vom ungelösten Zinn und Tellur ab, nachdem man vorher alle ausgeschiedenen Kristalle durch Kochen des Benzols in Lösung gebracht hat. Beim Erkalten der klaren Lösung scheiden sich gelbliche Nadeln aus, diese werden nochmals aus Benzol umkristallisiert. Sie fallen jetzt als farblose Kristalle aus und schmelzen bei 224°C. Ausbeute: 3.2 g. Nach den unten aufgeführten Analysen bestehen sie aus Tellurtetraphenyl.

Die restliche benzolische Lösung wird eingeengt. Als Rückstand erhält man 7.2 g gelbliche Kristalle, die nach dem Umkristallisieren aus Eisessig bei 188°C schmelzen. Sie bestehen aus Telluranthren.

Analysen

a) Tellurtetraphenyl

Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes:

	C	H
Gefunden	67.76 %	4.78 %
	66.86 %	4.84 %
Theorie	66.20 %	4.60 %

Bestimmung des Tellurgehaltes [56]:

Einwaage Substanz	Auswaage Tellur	Tellurgehalt	Theorie
176.0 mg	52.1 mg	29.6 %	29.20 %
120.2 mg	35.2 mg	29.3 %	

Bestimmung des Molekulargewichtes:

Benzol	Substanz	T	MG	MG	Theorie
43.95 g	18.5 mg	0.005°	430.0	418.0	436.1
43.95 g	34.9 mg	0.010°	406.0		

b) Telluranthren

Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes:

	C	H
Gefunden	37.66 %	2.80 %
Theorie	35.40 %	2.00 %

Bestimmung des Tellurgehaltes:

Einwaage Substanz	Auswaage Tellur	Tellurgehalt	Theorie
134.2 mg	83.2 mg	62.0 %	62.6 %
91.5 mg	56.4 mg	61.7 %	

Bestimmung des Molekulargewichtes:

Benzol	Substanz	T	MG	MG	Theorie
43.95 g	111.5 mg	0.035°	370.0	380.0	407.4
43.95 g	134.5 mg	0.040°	390.0		

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Zinntetraphenyl mit Tellur im Temperaturbereich von 270-310°C erhält man neben Tellurtetraphenyl Telluranthren, Zinn und Benzol.

Versuch 31

Zweck: Spaltung von Tellurtetraphenyl mit Brom.

Durchführung: 5 mMol = 2.2 g Tellurtetraphenyl werden in 20 ml Dibromäthan aufgeschlämmt. Unter magnetischem Rühren werden anschließend 40 mMol = 3.2 g Brom, gelöst in 10 ml 1.2-Dibromäthan zugetropft. Die Reaktionsmischung wird dann 4 Stunden unter Rückfluß gekocht. Der Geruch des Broms verschwindet vollständig.
Beim Aufarbeiten des Reaktionsproduktes destilliert bei 132°C/760 Torr das Lösungsmittel. Der verbleibende rote Rückstand wird weiter erhitzt. Bei 152-156°C/760 Torr destilliert eine geringe Menge Brombenzol. Der rote Rückstand erstarrt beim Abkühlen im Kolben.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Tellurtetraphenyl mit Brom in 1.2-Dibromäthan wird Brombenzol gebildet.

Versuch 32

Zweck: Untersuchung der Zersetzungsprodukte von Diphenyltellur.

Durchführung: In ein Jenaer Glasrohr werden unter Vacuum 10 g Diphenyltellur eingeschmolzen. Das Bombenrohr wird anschließend in einem elektrischen Ofen 2 Stunden auf 310°C erhitzt.
Nach dem Abkühlen und Öffnen des Rohres zeigt sich, daß sich das Diphenyltellur unter Bildung einer gelblichen Flüssigkeit, weißer Kristalle und länglicher schwarzer Nadeln zersetzt hatte. Die Flüssigkeit wird direkt aus dem Bombenrohr destilliert. Sie siedet bei 78-80°C und erweist sich als Benzol. Ausbeute: 1.4 g.

Der Rückstand wird erneut in Benzol aufgenommen und von den schwarzen Nadeln abgesaugt. Diese schwarzen Nadeln bestehen aus metallischem Tellur. Ausbeute: 3.5 g.
Aus der benzolischen Lösung wird das Benzol abgezogen. Der Rest wird aus einem Schmidt-Coutelle-Kolben destilliert. Man erhält als Destillat 4.2 g Diphenyl. Als Rückstand verbleiben gelbliche Kristalle, die nach dem Umkristallisieren aus Eisessig bei 188-189°C schmelzen. Es ist Telluranthren.

Ergebnis: Diphenyltellur zersetzt sich oberhalb 310°C unter Bildung von Tellur, Diphenyl, Benzol und Telluranthren.

Versuch 33

Zweck: Untersuchung des Verhaltens von Triphenylzinnchlorid beim Erhitzen mit Schwefel auf 190-210°C.

Durchführung: 175 mMol = 67.8 g Triphenylzinnchlorid und 350 mMol = 11.2 g Schwefel werden in ein Bombenrohr unter Vacuum eingeschmolzen. Das Rohr wird anschließend in einem elektrischen Ofen 5 Stunden auf 190°C erhitzt.

Der Inhalt verwandelt sich in ein gelbbraunes Öl, in dem vereinzelte farblose Kristalle schwimmen. Man nimmt alles in Benzol auf und saugt von wenig gebildetem Zinnsulfid ab. Anschließend zieht man das Lösungsmittel an der Wasserstrahlpumpe ab. Es hinterbleibt ein dunkelbraunes sirupöses Öl.

Dieses Öl wird nun aus einem Schmidt-Coutelle-Kolben fraktioniert destilliert. Aus einem Ölbad, das bis 190°C geheizt wird, gelingt es, das Öl von Diphenylsulfid und Diphenyldisulfid zu befreien. Als Rückstand verbleibt ein schwarzbraunes Harz.
Durch Zuhabe von wenig Äther und Reiben mit einem Glasstab kann man das Harz in leicht bräunliche Kristalle verwandeln. Diese Kristalle werden in einer Fritte abgesaugt und sofort der Analyse unterzogen. Diese läßt auf Phenylchlorzinnsulfid schließen. Fp.: 202°C.

Leider zersetzen sich diese Kristalle schon nach kurzer Zeit auch im Vacuum oder unter Stickstoff unter Braunfärbung. Sie sind dann in Benzol nicht mehr löslich. Nach mehrmaligem Waschen mit Äther, wodurch sie farblos erhalten werden, werden sie den Analysen unterzogen. Fp. oberhalb 300°C unter Braunfärbung.

Analysen

a) Phenylchlorzinnsulfid

Bestimmung des Chlorgehaltes:

Einwaage Substanz	Auswaage AgCl	Chlorgehalt	Theorie
151.5 mg	82.5 mg	13.50%	13.45%

Bestimmung des Schwefelgehaltes:

Einwaage Substanz	Auswaage $NaSO_4$	Schwefelgehalt	Theorie
125.5 mg	67.0 mg	12.55%	12.20%

b) hochmolekulare Verbindung

Bestimmung des Zinngehaltes:

Einwaage Substanz	Auswaage SnO_2	Zinngehalt
60.6 mg	35.8 mg	46.6%
79.9 mg	48.5 mg	47.6%

Bestimmung des Schwefelgehaltes:

Einwaage Substanz	Auswaage $BaSO_4$	Schwefelgehalt
109.7 mg	132.8 mg	16.65%
104.0 mg	134.0 mg	17.66%
136.5 mg	171.2 mg	17.25%

Bestimmung des Chlorgehaltes:

Einwaage Substanz	Auswaage AgCl	Chlorgehalt
102.3 mg	20.8 mg	5.05%

Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes:

	C	H
Gefunden	30.63	2.02

Für die Verbindung $\left[(C_6H_5)_3Sn_3S_4Cl\right]_n$ errechnen sich folgende Werte:
C: 28.80; H: 2.00; Sn: 47.40; S: 17.10; Cl: 4.70.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Triphenylzinnchlorid mit Schwefel bei 190°C entsteht Phenylchlorzinnsulfid, welches sich sofort polymerisiert.

Versuch 34

Zweck: Versuch, durch Hydrolyse des Reaktionsproduktes von Triphenylzinnchlorid mit Schwefel die Entstehung von trimerem Phenylchlorzinnsulfid zu beweisen.

Durchführung: Der gleiche Ansatz, wie in Versuch 33 wird diesmal in einem Kolben mit Chlorcalciumrohr 5 Stunden auf 190°C erhitzt. Nach gleicher Behandlung, wie in Versuch 33, wird der von den Phenylsulfiden befreite Rückstand mit 200 ml verdünnter Salpetersäure 5 Stunden gekocht. Es entsteht ein gelber Niederschlag der abgesaugt wird.

Das Filtrat wird mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Im Äther ist keine aufgenommene Verbindung nachzuweisen. Auch mit Benzol kann man nichts aus der wäßrigen Phase extrahieren. Beim Eindampfen hinterbleibt eine geringe Menge eines schmierigen Rückstandes, der nicht näher untersucht wird.

Der gewonnene gelbe Niederschlag wird in einer Soxhlet-Apparatur mit Äther extrahiert. Es bleiben farblose Kristalle zurück, die bei 192-195°C schmelzen. Ausbeute: 7.4 g. Es kann aus Benzol umkristallisiert werden.

Analysen

Bestimmung des Zinngehaltes:

Einwaage Substanz	Auswaage SnO_2	Zinngehalt	Theorie
145.7 mg	68.9 mg	37.1 %	37.6 %

Bestimmung des Chlorgehaltes:

Einwaage Substanz	Auswaage AgCl	Chlorgehalt	Theorie
97.7 mg	45.6 mg	11.5 %	11.2 %

Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes:

	C	H
Gefunden	45.81 %	3.05 %
Theorie	45.50 %	3.20 %

Ergebnis: Durch Hydrolyse des Umsetzungsproduktes von Triphenylzinnchlorid mit Schwefel erhält man ein Bis-Diphenylchlorstannoxan.

Versuch 35

Zweck: Untersuchung des Verhaltens von Diphenylzinndichlorid beim Erhitzen mit Schwefel.

Durchführung: 170 mMol = 57 g Diphenylzinndichlorid werden mit 340 mMol = 10.9 g Schwefel in einem Kolben unter magnetischem Rühren vermittels eines Paraffinölbades langsam erhitzt. Bei 150°C Badtemperatur beginnt plötzlich eine farblose Flüssigkeit zu destillieren. Die Umsetzung wird dann nach fünfstündigem Erhitzen auf 180-190°C zu Ende geführt.

Anschließend trennt man die Reaktionsmischung durch Destillieren über eine kleine Kolonne. Bei 78-80°C destillieren 8.6 g Benzol. Dann wird eine Ölpumpe angesetzt. Im Vacuum von 1 Torr destilliert zwischen 85 und 88°C eine farblose Flüssigkeit. Nach Siedepunkt, Schmelzpunkt und Brechungsindex (n = 5854) handelt es sich um Phenylzinntrichlorid. Ausbeute: 25 g.

Als Rückstand verbleibt Zinnsulfid. Daneben sind farblos bis gelbliche Kristalle entstanden. Sie lösen sich in konz. Schwefelsäure unter Violettfärbung. Es ist Thianthren.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Diphenylzinndichlorid mit Schwefel entsteht bei 150°C Benzol, Phenylzinntrichlorid, Zinnsulfid und Thianthren.

Versuch 36

Zweck: Untersuchung des Verhaltens von Phenylzinntrichlorid beim Erhitzen mit Schwefel.

Durchführung: 50 mMol = 15 g Phenylzinntrichlorid werden mit 100 mMol = 3.2 g Schwefel in einem Kolben mit aufgesetztem Rückflußkühler und Chlorcalciumrohr unter magnetischem Rühren mittels eines Paraffinölbades erhitzt. Erst nach zweistündigem langsamen Erhitzen bis 240°C ist ein Einsetzen einer Reaktion festzustellen. Der Inhalt des Kolbens beginnt nach Schwefelchloriden zu riechen.
Das Reaktionsprodukt wird nun aus dem Kolben heraus über eine kleine Kolonne destilliert. Als erstes siedet wenig Benzol bei 78-80°C. Die Hauptmenge siedet bei 112-114°C. Es ist Zinntetrachlorid.

Der im Kolben verbleibende Rückstand erzeugt beim Versetzen mit konz. Schwefelsäure eine rotviolette Farbe. Er enthält etwas Thianthren.

Ergebnis: Phenylzinntrichlorid disproportioniert sich beim Erhitzen mit Schwefel auf 240°C unter Bildung von Zinntetrachlorid.

Versuch 37

Zweck: Umsetzung von Tributylzinnchlorid mit Schwefel bei 150-190°C.

Durchführung: 200 mMol = 65.1 g Tributylzinnchlorid und 400 mMol = 12.8 g Schwefel werden in einem Kolben über einem Paraffinölbad erhitzt. Der Kolben trägt einen Rückflußkühler, dessen oberer Schliff mit zwei aufeinanderfolgenden Fallen verbunden ist. Die erste Falle wird mit Methanol/CO_2, die zweite mit flüssiger Luft gekühlt.
Beim Beginn des Erhitzens wird der Inhalt des Kolbens mit einem Rührmagneten gerührt. Nach sechsstündigem Erhitzen auf 180-185°C hat sich der Schwefel völlig im Tributylzinnchlorid gelöst. Anschließend wird noch für wenige Minuten auf 200-210°C Badtemperatur hochgeheizt. Es ist eine Schwefelwasserstoffentwicklung festzustellen.
Dieser Schwefelwasserstoff kondensiert sich in der mit flüssiger Luft gekühlten Falle. Die mit Methanol/CO_2 gekühlte Falle enthält gebildetes Dibutylsulfid.

Der Kolbeninhalt wird jetzt in Benzol aufgenommen und von einem ausgeschiedenen schwarzen Rückstand abgesaugt. Dieser Rückstand besteht aus Schwefel und Zinnsulfid. Beim Kochen mit Wasser ist eine geringe Menge Chlor nachzuweisen. Der Rückstand enthält wohl auch etwas Zinnchlorid.

Nach dem Abziehen des Benzols wird der Rückstand der Lösung, ein tiefrotes Öl über eine Vacuummantelkolonne mehrmals destilliert. Als Vorlauf erhält man Dibutylsulfid. Erst bei 100-105°C, bei weiteren Destillationen schließlich bei 96°C/2 Torr destilliert eine rote Flüssigkeit.

Nachdem aus den Analysenwerten keine der zu erwartenden Substanzen zu errechnen ist, wird es sich um ein Azeotrop handeln.

Analysen

Bestimmung des Zinngehaltes:

Einwaage Substanz	Auswaage SnO_2	Zinngehalt
120.5 mg	56.6 mg	38.00 %
143.6 mg	67.7 mg	38.10 %

Bestimmung des Schwefelgehaltes:

Einwaage Substanz	Auswaage $BaSO_4$	Schwefelgehalt
180.0 mg	43.2 mg	3.30%
145.3 mg	34.8 mg	3.29%

Bestimmung des Chlorgehaltes:

Einwaage Substanz	Auswaage AgCl	Chlorgehalt
140.1 mg	68.6 mg	12.10%
152.0 mg	74.4 mg	12.10%

Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes:

	C	H
Gefunden	39.20%	7.31%

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Tributylzinnchlorid mit Schwefel bei 180-185°C entsteht ein Azeotrop aus Tributylzinnchlorid und Butylchlorzinnsulfid.

Versuch 38

Zweck: Umsetzung von Dibutylzinndichlorid mit Schwefel.

Durchführung: In der gleichen Versuchsanordnung, wie in Versuch 37 werden 200 mMol = 60.8 g Dibutylzinndichlorid und 400 mMol = 12.8 g Schwefel 6 Stunden auf 190-200°C erhitzt. In der mit flüssiger Luft gekühlten Falle kondensiert sich nur eine geringe Menge Schwefelwasserstoff.

Deshalb wird die Reaktionsmischung nochmals drei Stunden auf 210-230°C erhitzt. Jetzt destillieren große Mengen Schwefelwasserstoff aus dem Kolben ab. In der mit Methanol/CO_2 gekühlten Falle ist etwas Dibutylsulfid zu finden.

Der Kolbeninhalt wird in Benzol gelöst und von Schwefel und etwas Zinnchlorid abgesaugt. Aus der Lösung kann nur Dibutylzinndichlorid und Dibutylsulfid erhalten werden.

Ergebnis: Beim Erhitzen von Dibutylzinndichlorid mit Schwefel auf 210-230°C entsteht Schwefelwasserstoff. Organozinnsulfide werden nicht gebildet.

Versuch 39

Zweck: Darstellung von Triphenylzinnkalium.

Durchführung: Man leitet Ammoniak aus einer Bombe über ein mit Ätzkali gefülltes Trockenrohr durch eine Kühlschlange, die mit Methanol/CO_2 auf -78°C gekühlt ist, in ein Vorratsgefäß. In diesem Vorratsgefäß befinden sich 1-2 g Natrium, die dem Ammoniak die letzten Reste an Feuchtigkeit entreißen.

In einem länglichen Reaktionskolben, der magnetisch gerührt werden kann, werden 20 mMol = 7.71 g Triphenylzinnchlorid eingewogen. Dieser Kolben wird nun mit flüssiger Luft gekühlt und das Ammoniakvorratsgefäß mit ihm verbunden. Aus dem Vorratsgefäß läßt man nun so lange Ammoniak in den Reaktionskolben destillieren, bis der Kolben zu ¾ gefüllt ist.

Durch starkes Rühren wird nun das am Boden liegende Triphenylzinnchlorid im Ammoniak suspendiert. Zu dieser Suspension gibt man nun portionsweise über eine angeschlossene Birne insgesamt 40 mMol = 1.6 g Kalium. Die unmittelbar nach dem Einwerfen des Metalls entstehende Blaufärbung verschwindet fast augenblicklich. Die Suspension wird dabei immer zäher und wird am Schluß der Kaliumzugabe dunkelrot.
Jetzt läßt man unter ständigem Rühren den Ammoniak aus dem Kolben abdestillieren. Nach der Entfernung des gesamten Ammoniaks im Hochvacuum verbleibt ein gelbes amorphes Pulver, welches sofort mit trockenem Tetrahydrofuran überschichtet wird.
Zum Einsetzen in die folgende Umsetzung wird das Triphenylzinnkalium in trockenem Tetrahydrofuran gelöst und über eine Umkehrfritte abgesaugt. Die Lösung wird unter trockenem Stickstoff aufbewahrt.

Ergebnis: Durch Umsetzung von Triphenylzinnchlorid mit Kalium in flüssigem Ammoniak erhält man Triphenylzinnkalium in quantitativer Ausbeute.

Versuch 40

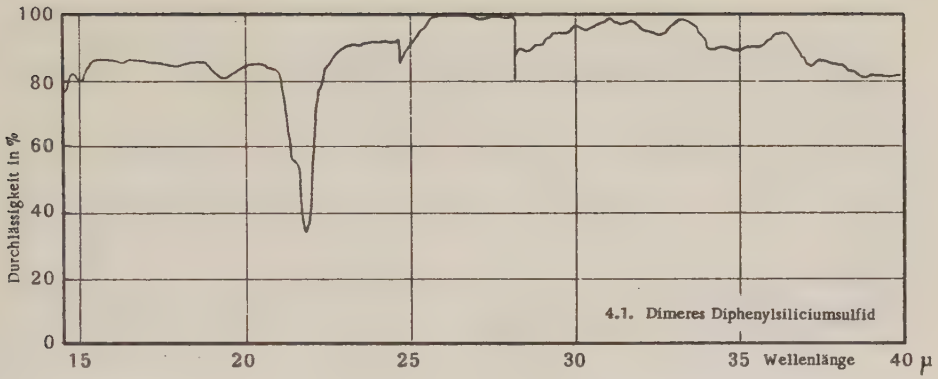
Zweck: Umsetzung von Triphenylzinnkalium mit Schwefel in Tetrahydrofuran.

Durchführung: In einem Dreihalskolben sind 7.8 g = 20 mMol Triphenylzinnkalium in trockenem Tetrahydrofuran unter Stickstoff gelöst. Zu dieser Lösung gibt man nun unter Stickstoff 20 mMol = 0.6 g Schwefel. Die Lösung färbt sich sofort dunkelbraun. Man schüttelt den Kolben eine gewisse Zeit, bis der Schwefel vollständig gelöst ist. Dann läßt man den Kolben über Nacht stehen.

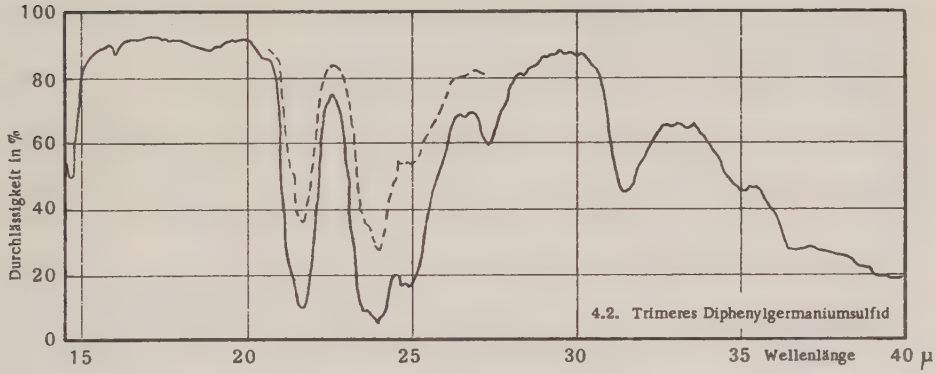
Es scheidet sich ein brauner Niederschlag aus. Beim Absaugen über eine Umkehrfritte erhält man ein braunes amorphes Pulver und weiße bis farblose Kristalle. Aus dem Tetrahydrofuran kann beim Eindampfen nur eine geringe Menge eines schmierigen Produktes isoliert werden.

Durch Behandeln mit Benzol kann man aus dem gewonnenen Kristallgemisch Hexaphenyldizinnsulfid vom Fp. 142-143^{0}C herauslösen. Ausbeute: 3.9 g. Der Rückstand ist Kaliumsulfid K_2S.

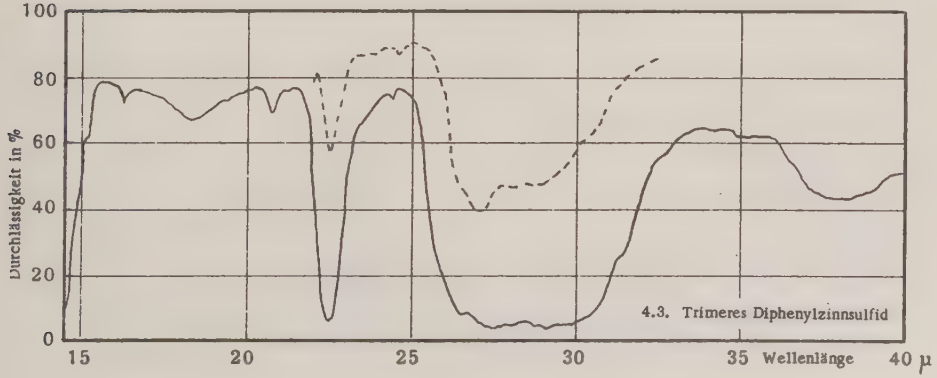
Ergebnis: Durch Umsetzung von Triphenylzinnkalium mit Schwefel in Tetrahydrofuran erhält man Hexaphenyldizinnsulfid und Kaliumsulfid.



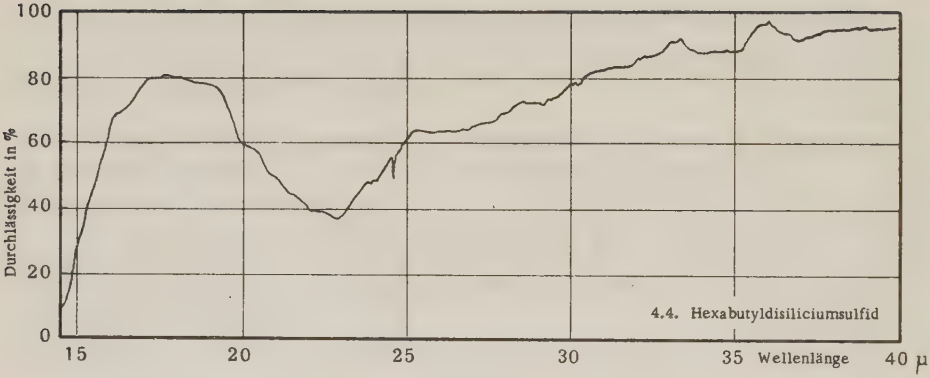
4.1. Dimeres Diphenylsiliciumsulfid



4.2. Trimeres Diphenylgermaniumsulfid

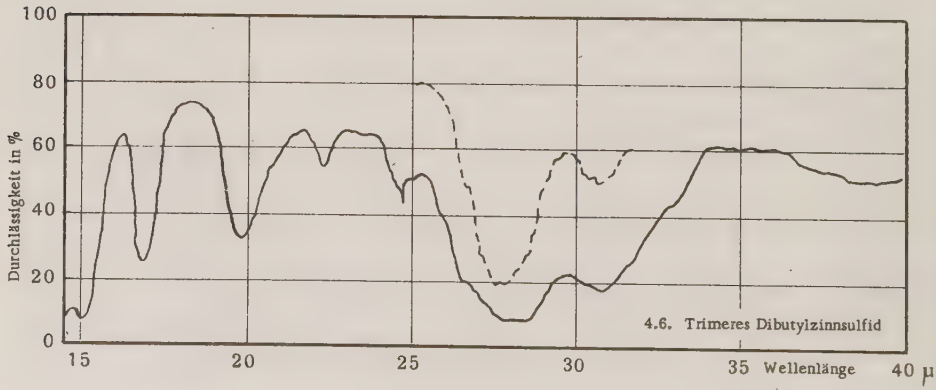


4.3. Trimeres Diphenylzinnsulfid

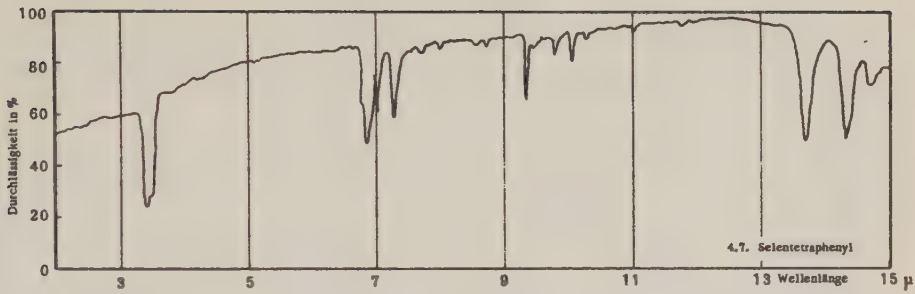


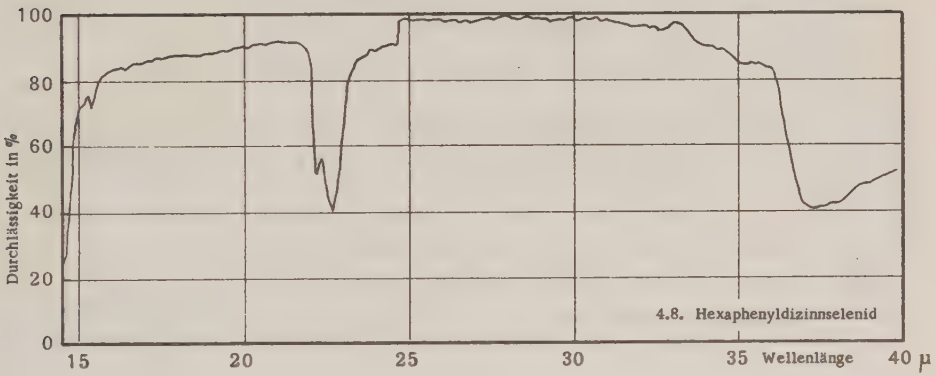
4.4. Hexabutyldisiliciumsulfid

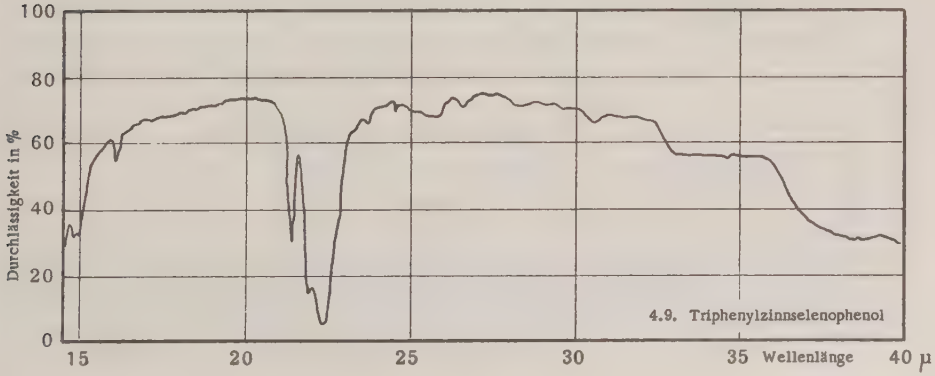
4.5. Trimeres Dibutylgermaniumsulfid

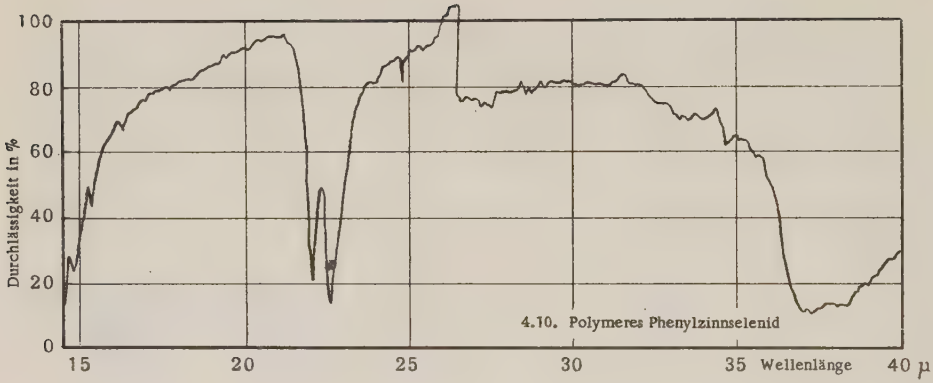


4.6. Trimeres Dibutylzinnsulfid

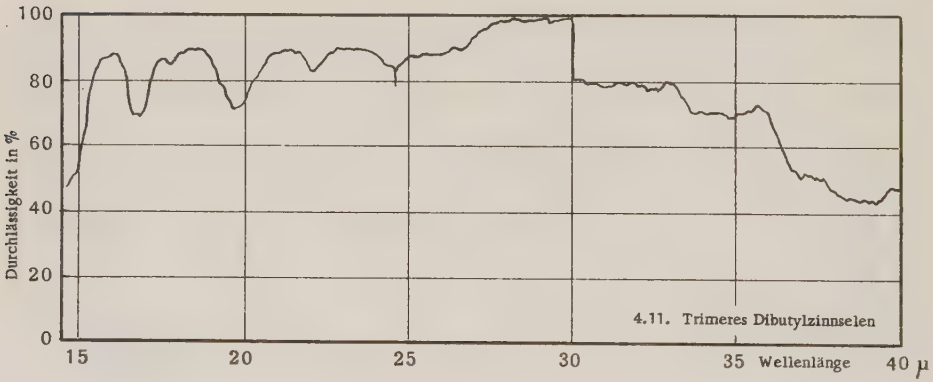

Durchlässigkeit in %
100
80
60
40
20
0
3
5
7
9
11
13 Wellenlänge
15 µ
4.7. Selentetraphenyl


Durchlässigkeit in %
100
80
60
40
20
0
15
20
25
30
35 Wellenlänge
40 µ
4.8. Hexaphenyldizinnselenid

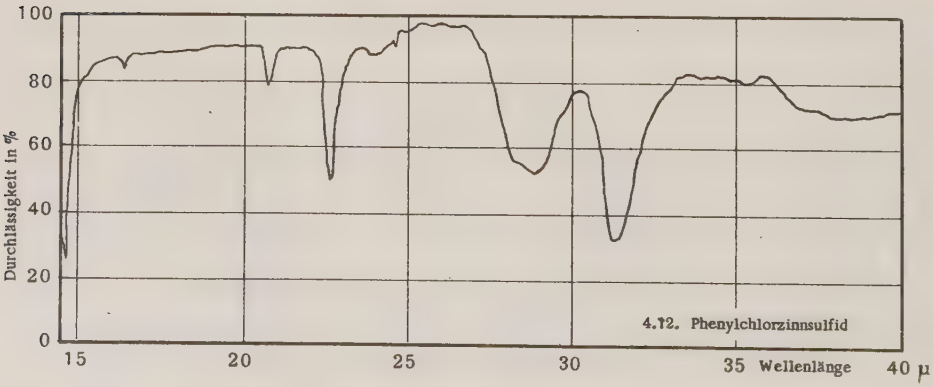

Durchlässigkeit in %
100
80
60
40
20
0
15
20
25
30
35 Wellenlänge
40 µ
4.9. Triphenylzinnselenophenol



4.10. Polymeres Phenylzinnselenid



4.11. Trimeres Dibutylzinnselen

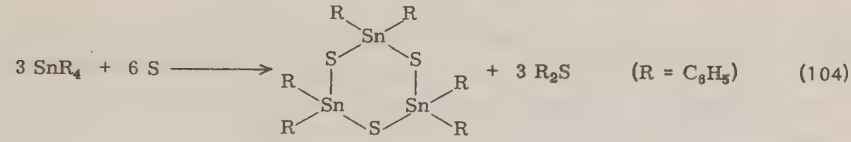


4.12. Phenylchlorzinnsulfid

5

ZUSAMMENFASSUNG

Elementarer Schwefel vermag als polares Lösungsmittel oberhalb 190°C Zinntetraphenyl zu spalten unter Bildung von trimerem Diphenylzinnsulfid:

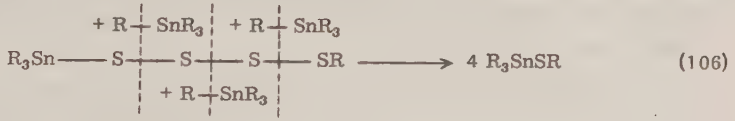


(104)

Diese Reaktion ist als nucleophiler Abbau von Schwefelketten aufzufassen. Ein durch die polarisierende Wirkung des Schwefels oberhalb 190°C vom Zinntetraphenyl abgelöstes Phenylanion löst den Schwefelabbau aus unter Bildung eines Triphenylzinnpolysulfans in erster Stufe:

(105)

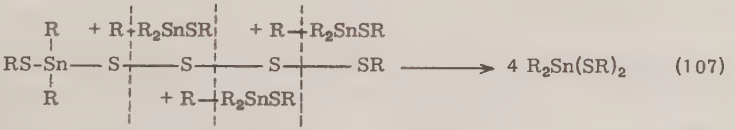
Dieses Produkt wird von weiteren polarisierten Zinntetraphenylmolekülen schrittweise abgebaut unter Bildung von Triphenylzinnthiophenol:



(106)

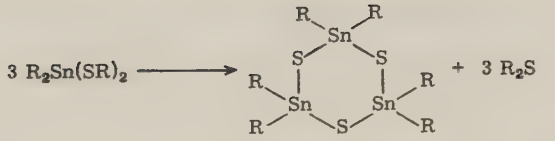
für den Fall einer Schwefelkette mit x = 4.

Triphenylzinnthiophenol ist seinerseits wieder in der Lage, unter den herrschenden Reaktionsbedingungen ein Phenylanion abzuspalten. Über die Stufe eines Diphenyl-thiophenol-zinnthiophenylpolysulfans läuft ein erneuter Schwefelabbau ab. Es wird Diphenylzinnbisthiophenol gebildet:



(107)

Diphenyl-zinnbisthiophenol ist bei der herrschenden Reaktionstemperatur von 190-210°C nicht beständig. Es zerfällt unter Bildung von sich trimerisierendem Diphenylzinnsulfid und von Diphenylsulfid:



(108)

Die im Verlauf dieser Reaktion angenommenen Zwischenstufen können nicht isoliert werden. Doch die Umsetzung der auf anderen Wegen dargestellten Zwischenstufen mit Schwefel, die in jedem Fall zum trimeren Diphenylzinnsulfid führt, macht den aufgestellten Reaktionsmechanismus glaubhaft.

Auch die homologen Verbindungen des Zinntetraphenyls, Germaniumtetraphenyl und Siliciumtetraphenyl, werden von elementarem Schwefel auf die gleiche Art gespalten. Durch die verschiedene Stabilität der Metall/Kohlenstoff-Bindungen bedingt, sind unterschiedliche Reaktionstemperaturen zu erwarten. Im Siliciumtetraphenyl sind die Phenylreste am stärksten an das Metallatom gebunden. Siliciumtetraphenyl setzt sich deshalb auch erst bei 380°C mit Schwefel unter Bildung von Siliciumsulfiden und Diphenylsulfid um. Germaniumtetraphenyl als das nächst höhere Homologe vermag bei 270°C mit Schwefel zu reagieren. Auch bei dieser Reaktion wird Diphenylsulfid neben Germanium und Germaniumsulfid gebildet. Die erwarteten trimeren Diphenylsilicium- bzw. Diphenylgermaniumsulfide können nicht erhalten werden.

Trotzdem stellen diese beiden Umsetzungen einen analogen Schwefelabbau dar, wie die Reaktion von Zinntetraphenyl mit Schwefel. Die erwarteten Endprodukte, trimeres Diphenylgermaniumsulfid und dimeres Diphenylsiliciumsulfid, werden durch Umsetzung von Diphenylgermaniumdibromid mit Schwefelwasserstoff, bzw. Diphenylsiliciumdichlorid mit Schwefelwasserstoff dargestellt.

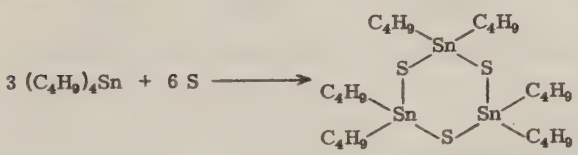
Das erstmals erhaltene trimere Diphenylgermaniumsulfid zerfällt ab 220°C unter Bildung von Diphenylsulfid, Diphenyl, Germanium und Germaniumsulfid. Analog zerfällt Diphenylsiliciumsulfid oberhalb 210°C. Beide Verbindungen sind also im Temperaturbereich ihrer Entstehung, bei 270°C, bzw. 380°C, nicht mehr beständig. Ihr Auftreten als Endprodukt des Schwefelabbaus ist nicht möglich.

Bleitetraphenyl zerfällt in Gegenwart von Schwefel bereits bei 150°C. Die starke Neigung bleiorganischer Verbindungen zu radikalischen Zerfällen mag hier dem nucleophilen Schwefelabbau zuvorkommen.

Setzt man statt der Tetraphenylverbindungen die Tetrabutylverbindungen von

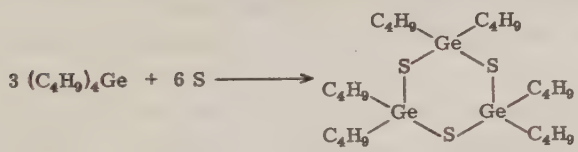
Silicium, Germanium und Zinn mit elementarem Schwefel um, so gelingt es in allen drei Fällen, die erwarteten Endprodukte des Schwefelabbaus zu fassen.

Zinntetrabutyl bildet mit Schwefel bei 150-190°C neben Dibutylsulfid trimeres Dibutylzinnsulfid:



(109)

Bei der Umsetzung von Germaniumtetrabutyl mit Schwefel bei 230°C erhält man das erstmals dargestellte trimere Dibutylgermaniumsulfid neben Dibutylsulfid:



(110)

Überraschenderweise vermag Schwefel von Siliciumtetrabutyl nur eine Butylgruppe abzuspalten. Bei einer Umsetzung bei 240°C erhält man Dibutylsulfid und Hexabutyldisiliciumsulfid:

$$2\ (C_4H_9)_4Si\ +\ 2\ S \longrightarrow (C_4H_9)_3Si\text{-}S\text{-}Si(C_4H_9)_3\ +\ (C_4H_9)_2S. \qquad (111)$$

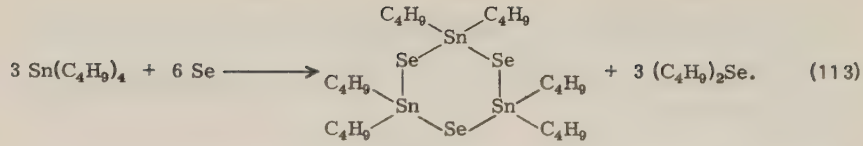
Bleitetrabutyl zerfällt in Gegenwart von elementarem Schwefel bei 125°C schlagartig unter Bildung von Blei und Dibutylsulfid.

Nach dem gleichen Reaktionsmechanismus verläuft die Umsetzung von zinnorganischen Verbindungen mit Selen. Bei der Reaktion von Zinntetraphenyl mit Selen bei 190-210°C gelingt es, Triphenylzinnselenophenol zu fassen:

$$R_4Sn\ +\ Se \longrightarrow R_3SnSeR \qquad (R = C_6H_5) \qquad (112)$$

Das Auftreten dieser Verbindung als Endprodukt der Umsetzung von Zinntetraphenyl mit Selen ist ein weiterer Beweis für die Richtigkeit des in den Gleichungen 105-108 aufgestellten Reaktionsmechanismus.

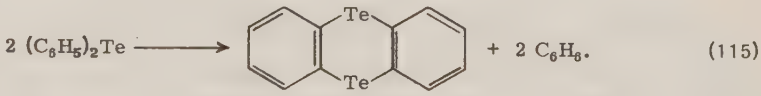
Trimeres Dibutylzinnselenid erhält man als Endstufe des Selenabbaus bei der Umsetzung von Zinnetrabutyl mit Selen bei 190°C:



Steigert man die Reaktionstemperatur bei der Umsetzung von Zinntetraphenyl mit Selen auf 270-310°C, so erhält man in einer komplizierten Reaktion Selenwasserstoff, Selenanthren und Selentetraphenyl. Letzteres entsteht durch Zersetzung von intermediär gebildetem Diphenyldiselen:

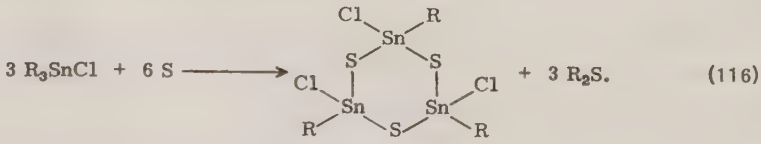
Durch Umsetzung von Zinntetraphenyl mit Tellur gelingt es nicht, Organozinntelluride zu fassen. Wohl läuft beim Erhitzen der beiden Komponenten auf 240°C eine analoge Reaktion da, wie durch Bildung von Diphenyltellur bewiesen wird, doch zerfallen die gebildeten Organozinntelluride unter Ausscheidung von Tellur.

Erhitzt man Zinntetraphenyl mit Tellur auf 310°C, so erhält man Telluranthren, Tellurtetraphenyl und Benzol.
Das erstmals dargestellte Telluranthren erhält man auch durch Zersetzen von Diphenyltellur bei 310°C:



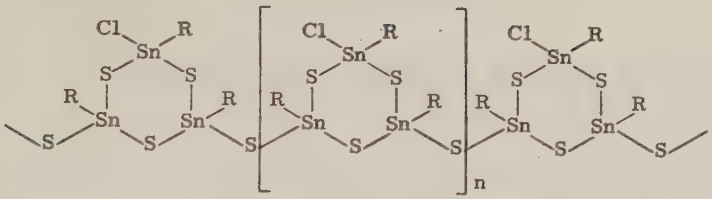
Nach dieser Gleichung wird es wohl auch im Verlauf der Reaktion von Zinntetraphenyl mit Tellur entstanden sein.

Bei der Umsetzung von Triphenylzinnchlorid mit Schwefel entsteht kurzseitig ein wohl trimeres Phenylchlorzinnsulfid:



Es polymerisiert sich jedoch sofort unter Bildung eines hochmolekularen Phenyl-

chlorzinnsulfids folgender Struktur:



Die gleiche Reaktion läuft bei der Umsetzung von Tributylzinnchlorid mit Schwefel ab. Das entstandene Butylchlorzinnsulfid destilliert als Azeotrop mit Tributylzinnchlorid und kann nicht rein erhalten werden.

Höher chlorierte Organozinnverbindungen disproportionieren sich in Gegenwart von Schwefel. Der Schwefel vermag keine Zinn/Kohlenstoff-Bindungen mehr zu spalten.

Auch Triphenylzinnkalium vermag Schwefelketten abzubauen. Als Reaktionsprodukt erhält man Hexaphenyldizinnsulfid und Kaliumsulfid:

$$2\ R_3SnK\ +\ 2\ S \longrightarrow R_3Sn\text{-}S\text{-}SnR_3\ +\ K_2S. \qquad (117)$$

6. LITERATURVERZEICHNIS

1) R.W.Bost, P.Borgstrom, J.Am.Chem.Soc. 51, 1922 (1929).
2) H.J.Dersin, Diplomarbeit, München 1960.
3) M.Schmidt, H.J.Dersin, H.Schumann, Chem.Ber., im Druck.
4) T.Harada, Bull.Chem.Soc.Japan 17, 281 (1942).
5) G.S.Sasin, J.Org.Chem. 18, 1142 (1953).
6) M.Crauland, DAS 1 046 053.
7) E.T.Weinberg, L.A.Tomka, USP. 2 858 325.
8) B.Kerr, A.W.Walde, USP. 2 702 775.
9) Metall Thermit Corp., Brit.P. 788 834.
10) E.T.Weinberg, L.A.Tomka, USP. 2 832 753.
11) E.T.Weinberg, USP. 2 789 103.
12) E.T.Weinberg, Chem.Abstr. 32, 5386 (1938).
13) M.Schmidt, G.Talsky, Ber. 90, 1673 (1957).
14) M.Schmidt, Angew.Chem. 73, 394 (1961).
15) M.Becke-Göhring, Angew.Chem. 73, 589 (1961).
16) N.Kharash, A.J.Parker, Chem.Rev. 59, 583 (1959).
17) H.Wuyts, G.Cosyns, Bull.Soc.Chim. (3) 29, 609 (1903).
18) R.Wägerle, Diplomarbeit, München 1959.
19) P.D.Bartlett, J.Am.Chem.Soc. 83, 103 (1961).
20) H.Schumann, Diplomarbeit, München 1961.
21) P.W.Schenk, Thümmler Zeitschr.Elektrochem. 63, 1002 (1959).
22) M.Schmidt, H.Schumann, Chem.Ber., im Druck.
23) H.Polis, Ber. 20, 3332 (1887).
24) Pfeiffer, Truiskier Ber. 37, 1126 (1904).
25) H.H.Anderson, J.Am.Chem.Soc. 78, 1692 (1956).
26) R.J.West, J.Am.Chem.Soc. 75, 6080 (1953).
27) E.G.Rochow, USP. 2 506 386.
28) Brit.Thomson-Houston Corp., Brit.P. 654 571.
Chem.Abstr. 46, 4561 b (1952).
29) E.G.Rochow, J.Am.Chem.Soc. 70, 1801 (1948).
30) Laubengayer, Tabern, J.phys.Chem. 30, 1047 (1926).
31) D.L.Tabern, W.R.Orndorf, L.M.Dennis, J.Am.Chem.Soc. 47, 2039 (1925).
32) L.S.Moody, USP. 2 567 724.

33) W.Metlesics, H.Zeis, J.Am.Chem.Soc. 82, 3224 (1960).
34) W.Burgemeister, Diss., München 1957.
35) M.Schmeißer, DAS 1 094 262.
36) C.Dathe, Diplomarbeit, München 1955.
37) A.Polis, Ber. 18, 1540 (1885).
38) Danzer, M. 46, 242.
39) L.M.Dennis, J.Am.Chem.Soc. 49, 2516 (1927).
40) C.L.Tseng, T.Y.Chao, Abstr. (1937) 655.
41) B.Wurzschmidt, Chemikerztg. 74, 356 (1950).
42) H.Lux, Praktikum der quant. Analyse.
43) K.A.Kocheskow, Ber. 61, 1659 (1928).
44) E.B.Johnson, L.M.Dennis, J.Am.Chem.Soc. 47, 791 (1925).
45) R.Ruf, Dissertation, München 1961.
46) M.Schmidt, R.Ruf, Angew.Chem. 73, 64 (1961).
47) R.K.Ingham, S.D.Rosenberg, H.Gilman, Chem.Rev. 459 (1960).
48) A.Tchakarian, P.Berrillard, Bull.Soc.Chim.France (1950) 1300.
49) F.Krafft, R.E.Lyons, Ber. 27, 1762 (1897).
50) G.Wittig, H.Fritz, Ann. 577, 39 (1952).
51) G.Pellini, E.Quereich, Atti Linc (5) 19, II 350 (1910).
52) C.Hugot, Compt.rend. 129, 388 (1899).
53) A.Kraus, C.Y.Chiu, J.Am.Chem.Soc. 44, 2004 (1922).
54) K.A.Kocheskow, Ber. 62, 997 (1929).
55) R.Okawara, Angew.Chemie 73, 683 (1961).
56) V.Lenher, A.W.Homberger, J.Am.Chem.Soc. 30, 390 (1908).
57) C.A.Kraus, W.V.Session, J.Am.Chem.Soc. 47, 2361 (1925).
58) R.F.Chambers, P.C.Scherrer, J.Am.Chem.Soc. 48, 1054 (1926).
59) G.Wittig, F.J.Meyer, Ann. 571, 167 (1951).
60) R.Egger, Dissertation, München 1961.
61) H.Gilman, D.Lichtenwalder, J.Org.Chem. 25, 1064 (1960).

LEBENSLAUF

Herbert Schumann,
6. August 1935 geboren in Coburg,
Vater: Amtmann Hugo Schumann,
Mutter: Martha Schumann, geb. Zeltner.
1941-1945 Volksschulbesuch in Coburg,
1945-1954 Besuch der Oberrealschule Ernestinum in Coburg,
1954 Reifeprüfung am Ernestinum Coburg.
Ab 1954/55 Chemiestudium an der Universität München,
Juni 1958 Vordiplom,
Mai 1960 Diplomchemiker-Hauptexamen.
Mai 1960-Februar 1961 Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. Max Schmidt.
Ab März 1961 Anfertigen einer Dissertation unter Anleitung von Prof. Dr. Max Schmidt.